



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**KOMBINOVANÝ VLIV SKELNÝCH VLÁKEN A OXIDU  
TITANIČITÉHO JAKO ADITIV ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA  
VLASTNOSTI OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU.**

THE COMBINED EFFECT OF GLASS FIBERS AND TITANIUM OXIDE AS THE NEGATIVE ELECTRODE  
ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF THE LEAD ACCUMULATOR

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jakub Gerlich**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**

**BRNO 2017**

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Jakub Gerlich

**ID:** 138378

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2016/17

## NÁZEV TÉMATU:

**Kombinovaný vliv skelných vláken a oxidu titaničitého jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru.**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu a seznamte se s problematikou akumulátorů pracujících v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV). Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty a vlivu jednotlivých aditiv. Sestavte experimentální články s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 25.5.2017

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá problematikou olovených článkov pracujúcich v režime hybridných elektrických vozidiel. V práci je zhrnuté rozdelenie typov elektrochemických článkov, ale pozornosť je venovaná najmä oloveným akumulátorom, keďže sú najviac používané práve v automobilovom priemysle. V praktickej časti je popísaný princíp výroby experimentálnych elektródových systémov. Experimentálna časť sa zaoberá meraniami, ktoré majú simulovať prevádzku článkov v režime hybridných elektrických vozidiel. Skúmaný je vplyv aditív v aktívnej hmote zápornej elektródy na parametre článkov, ako napätie, kapacita a životnosť.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Olovený akumulátor, záporná elektróda, aktívna hmota, hybridné elektrické vozidlo, degradačné mechanizmy, sklené vlákno

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the problematic of lead acid batteries for HEVs. It starts with classification of electrochemical cells then proceeds to focus on lead acid batteries, mainly because they are the most used source of electrical power in automotive industry. The practical part of the work describes the process of manufacturing the electrode system used in the later parts. The experimental part is focused on the behaviour of the cells under conditions that appear in hybrid electric vehicles. The effect of additives in active matter of the negative electrode on the parameters of the cells is observed, such as voltage, capacity and operating life

## **KEYWORDS**

lead acid battery, negative electrode, hybrid electrical vehicle, active matter, degradation mechanisms, glass fiber

GERLICH, J. *Kombinovaný vliv skelných vláken a oxidu titaničitého jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru..* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 56 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na téma Kombinovaný vliv skelných vláken a oxidu titaničitého jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Sb., o autorskom práve, o právach súvisiacich s autorským právom a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa 25. 5. 2017

.....

(podpis autora)

## **POĎAKOVANIE**

Ďakujem vedúcemu semestrálneho projektu doc. Ing. Petrovi Bačovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné pri spracovaní mojej diplomovej práce.

V Brne dňa 25. 5. 2017

.....

(podpis autora)

# OBSAH

<b>Obsah</b>	<b>4</b>
<b>Úvod</b>	<b>6</b>
<b>1 Teoretická časť</b>	<b>7</b>
1.1 Elektrochemické zdroje prúdu .....	7
1.1.1 História.....	7
1.1.2 Typy elektrických článkov.....	8
1.2 Akumulátory .....	8
1.2.1 Typy akumulátorov .....	9
1.2.2 Konštrukcia oloveného akumulátora .....	10
1.2.3 Princíp oloveného akumulátora .....	12
1.2.4 Degradáčné mechanizmy .....	13
<b>2 Praktická časť</b>	<b>15</b>
2.1 Výroba elektród .....	15
2.2 Meranie odporu prívodov rebier oloveného akumulátoru .....	17
<b>3 Priebeh experimentov</b>	<b>19</b>
3.1 Formovanie elektród .....	20
3.2 Kondicionacie cykly DoD .....	21
3.2.1 Kondicionací cyklus DoD I .....	21
3.2.2 Kondicionací cyklus DoD po odobratí vzoriek a odsatí nadbytočného elektrolytu .....	24
3.2.3 Kondicionací cyklus DoD po PSoC I .....	28
3.2.4 Kondicionacie cykly DoD po PsoC II .....	31
3.2.5 Kondicionací cyklus DoD po PsoC III .....	32

3.3	Priebeh kapacít článkov počas experimentov .....	33
3.4	PSoC priebehy .....	35
3.4.1	PSoC I priebeh .....	36
3.4.2	PSoC II priebeh.....	40
3.4.3	PSoC III priebeh .....	44
<b>Záver</b>		<b>49</b>
<b>Literatúra</b>		<b>51</b>
<b>Zoznam symbolov a skratiek</b>		<b>52</b>
<b>Zoznam obrázkov</b>		<b>53</b>
<b>Zoznam tabuliek</b>		<b>54</b>
<b>Zoznam grafov</b>		<b>55</b>

# ÚVOD

V dnešnej dobe je čím ďalej, tým viac dôležité zväčšovať podiel alternatívnych zdrojov elektrickej energie na trhu. Keďže fosílna palivá, ako je ropa, zemný plyn a uhlie, sú neobnoviteľný zdroj energie, nemôžeme sa na ne spoliehať navždy. Preto sa v posledných desaťročiach rozmyšľa viac nad inými zdrojmi energie pre pohon automobilov. Pre tento účel sa zatiaľ najviac osvedčili sekundárne články.

Olovené akumulátory sa už dlhé roky používajú ako štartovacie jednotky u automobilov so spaľovacími motormi. Základom akumulátorov je premena chemickej energie reakcií v nich prebiehajúcich na elektrickú energiu. Ich obrovská výhoda je vratnosť tohto deja s vysokou účinnosťou. Práve preto sa dostávajú do popredia v odvetví automobilového priemyslu ako alternatíva k súčasným spaľovacím motorom, či už ako elektromobily alebo hybridné elektrické vozidlá.

Hybridné elektrické vozidlá spájajú práve silné stránky obnoviteľnosti elektrickej energie z akumulátorov a výkonu spaľovacích motorov. Existuje viacero typov hybridných automobilov na základe rozsahu využívania sekundárnych článkov. Full hybridy majú najväčšiu úsporu paliva používaním viacerých technológií zabezpečujúcich dobíjanie článkov počas jazdy. Mild hybridy sú kompromisom medzi oboma typmi pohonov. Micro hybridy sú na najnižšej priečke medzi hybridmi, väčšinou elektrickou energiou zo sekundárnych článkov poháňajú len palubné prvky a určité doplnky. Popríklad ich využívajú na zlepšenie výkonu automobilu, podobne ako turbo pri dieselových motoroch.

Súčasťou práce je popis problematiky olovených článkov, ich princíp fungovania a rôzne spôsoby konštrukcie. V praktickej časti diplomovej práce boli pripravené elektródy určené do experimentov. Skúmaný bol vplyv oxidu titaničitého s pridaním sklenených vlákien typu A, B a C v rôznych pomeroch v aktívnej hmote zápornej elektródy na parametre článku.



# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

## 1.1 Elektrochemické zdroje prúdu

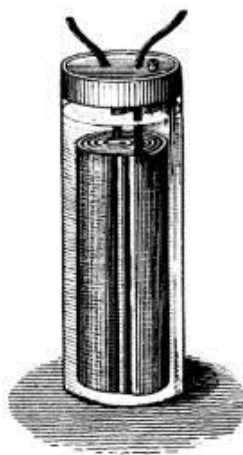
Elektrochemický zdroj prúdu je zariadenie schopné generovať elektrický prúd z prebiehajúcej chemickej reakcie. Tieto zdroje sú nazývané galvanické články. Pozostávajú z kovových elektród ponorených do elektrolytu. Existuje aj druhý typ článkov, ktorý pri dodávanom elektrickom prúde poháňa chemickú reakciu, ktorá by ináč neprebiehala.

### 1.1.1 História

Počiatky elektrochemických zdrojov prúdu sa dajú umiestniť do konca 18. storočia. Taliansky fyziológ L. Galvani uskutočnil pokus, kedy priložil bimetalový vodič z medi a zinku k obnaženému nervu v nohe žaby. Kontrakcia svalu primäla Galvaniho k záveru, že objavil druh elektriny nazvaný „živočíšna elektrina“.

Jeho súčasník A. Volta však jeho domnienku vyvrátil a tvrdil, že elektrický prúd vyvolaný pri Galvaniho pokuse je vyvolaný chemickou reakciou rozdielnych kovov, čo následne dokázal pokusom, kedy žabiu nohu nahradil papierom nasiaknutým soľným roztokom. To viedlo k vytvoreniu prvého elektrického článku nazvaného Voltov stĺp. Na počesť Galvaniho nazval elektrochemický jav prebiehajúci v článku galvanizmus.

Olovený akumulátor vynášiel v roku 1859 francúzsky fyzik G. Planté. Pozostával z 2 plátov čistého olova oddelených ľanovou tkaninou zrolovaných do špirály a ponorených do roztoku kyseliny sírovej. Išlo o prvú nabíjateľnú batériu. [6]



Obrázok 1 – Plantého elektrický článok [6]

## 1.1.2 Typy elektrických článkov

### Primárne články

Primárne články sa vyznačujú tým, že obsahujú iba obmedzené množstvo aktívnych materiálov, a po ich spotrebovaní článok stráca funkčnosť. Príkladom sú bežné nedobíjateľné batérie. [1]

### Sekundárne články

Sekundárne články sa od primárnych líšia v schopnosti byť znovu nabíjané v stovkách až tisíckach cyklov. Prebiehajúce chemické reakcie v nich sú vratné s účinnosťou až 99%. Výkony dodávané týmito článkami sa pohybujú od jednotiek W až po stovky kW. Ich nevýhodou je vyššia cena ako pri primárnych. Existuje viacero typov, ako napríklad olovené akumulátory, Ni-Cd, Ni-Fe, batérie na báze Li-ion a iné. Využívajú sa napr. ako autobatérie. [1] [4]

### Palivové články

Tretia trieda elektrických článkov sú palivové články. Sú to systémy, ktoré priamo menia chemickú energiu elektroaktívnych materiálov na elektrický prúd. Samotné elektródy sa chemickej reakcie neúčastnia, spotrebováva sa len aktívny materiál privádzaný na elektródy. Tie fungujú len ako katalyzátor. Nevýhodami palivových článkov je ich pomalá reakcia na zmeny záťaže a nutný neustály prísun aktívnej hmoty.[1]

## 1.2 Akumulátory

Sekundárne články sa nazývajú aj akumulátory, práve vďaka ich schopnosti nielen poskytovať, ale aj akumulovať elektrickú energiu. V tabuľke 1 je porovnanie základných charakteristík rôznych typov akumulátorov voči olovenému článku.

Tabuľka 1 – Porovnanie vlastností sekundárnych zdrojov elektrickej energie

Systém	U [V]	Špec. E. [Wh/kg]	Hustota E. [Wh/L]	Hustota výkonu [Wh/kg]
Pb akumulátor	2,1	30-40	60-75	180
Ni-Cd	1,2	40-60	50-150	150
Ni-MH	1,2	30-80	140-300	250-1000
Li-ion LiCoO <sub>2</sub>	3,6	160	270	1800
Lítium polymer	3,7	130-200	300	3000
Li-ion LeFePO <sub>4</sub>	3,25	80-120	170	1400

## 1.2.1 Typy akumulátorov

### Olovený akumulátor

Najviac používanými sekundárnymi článkami sú olovené akumulátory. Ich relatívne malá cena a spoľahlivosť sú dôvodom ich zhruba 60% zastúpenia zo všetkých predaných batérií.

Oproti iným elektrochemickým článkom má olovený akumulátor niekoľko výhod. Patrí medzi ne nízka cena olova, jeho ľahká dostupnosť, vysoká spoľahlivosť a relatívne vysoké menovité napätie okolo 2 V. Životnosť týchto článkov sa pohybuje od stoviek až po tisíce cyklov nabitia a vybitia.

Je zložený z dvoch olovených elektród zaliatych elektrolytom, v tomto prípade sa jedná o zriedenú  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s destilovanou vodou. Napätie jedného článku sa pohybuje v rozsahu  $U = 1,75$  až  $2,1$  V. [1]

### Ni-Cd akumulátor

Tento typ článku má kladnú elektródu zloženú z oxid-hydroxidu nikelnatého a záporná elektróda je z kadmia. Elektrolyt býva zásaditá kvapalina, väčšinou roztok hydroxidu draselného.

Medzi výhody Ni-Cd batérií patrí ich dlhá skladovateľnosť a životnosť, možnosť prebývania, rýchleho nabíjania a vybíjania a schopnosť pracovať za nízkych teplôt. Nevýhodami je určite toxicita a veľká cena kadmia. Ďalším negatívnym faktorom je nižšie napätie článku pohybujúce sa okolo 1,2 V.

Uplatnenie si Ni-Cd akumulátory našli ako štartovacie akumulátory, v pomocných elektrických zdrojoch, v satelitoch a rade ďalších aplikácií. [1]

### Ni-MH akumulátor

Pracuje na princípe podobnom Ni-Cd akumulátorom, ale namiesto kadmia sa záporná elektróda skladá zo zliatiny kovov schopných absorpcie vodíka do svojej kryštálovej mriežky (nikel, kobalt, mangan, hliník a vzácne kovy).

Výhodami je vysoká životnosť, dlhodobá skladovateľnosť, ekologická nezávadnosť. Takisto majú vysokú kapacitu (až o 30-100% vyššiu ako Ni-Cd) a podstatne vyššiu hustotu energie. Nevýhodou je vysoká cena a nestabilita pri vysokých teplotách.

Využívajú sa v ako zdroje pre pevné disky v prenosných počítačoch. [1]

## **Li-ion akumulátor**

Aktívnym materiálom kladnej elektródy býva zlúčenina lítia s oxidom kovu (Mn,Ni,Co), záporná elektróda sa vyrába z grafitu. Článok má napätie naprázdno 3,6 - 3,7 V a hustotu energie podstatne vyššiu ako nikel-kadmiové články. Pri vybíjaní článku neklesá napätie zásadne a je stabilné aj pri teplotách od -20 do 50°C. Medzi výhody tiež patria jeho malé straty samovybíjaním a schopnosť článok dobiť z akejkolvek úrovne vybitia.

Využívajú sa v mobilných telefónoch, notebookoch, videotechnike a pod. [1]

### **1.2.2 Konštrukcia oloveného akumulátora**

Medzi hlavné časti oloveného akumulátora patria elektródy (kladná a záporná), separátory, elektrolyt, nádoba s vekom a ventilačné a ďalšie prvky.

#### **Nádoba akumulátora**

Nádoba zabezpečuje ochrannú funkciu akumulátora. Musí byť dostatočne odolná aby zniesla zaťaženie vnútorných častí batérie a vnútorný tlak plynov vznikajúcich pri jej činnosti. Väčšinou sa používa polypropylén, PVC alebo pevná pryž.

Nádoba akumulátora sa skladá z viacerých prepážkami oddelených buniek, ktoré obsahujú články. Tie musia byť dostatočne upevnené a vo vzdialenosti od dna zabráňujúcej možnému vzniku skratu pri odpadnutí olova z dosiek. [1] [4]

#### **Veko akumulátora**

Veko je vrchná časť nádoby. Obsahuje pólové vývody pre pripojenie záporného a kladného vodiča. Bývajú na ňom aj otvory pre doplnenie destilovanej vody pre jednotlivé články v prípade akumulátora vyžadujúceho obsluhu. [3]

#### **Separátory**

Separátory spĺňajú elektroizolačnú funkciu medzi kladnými a zápornými elektródami. Je žiaduce, aby umožňovali čo najlepší prechod iónov  $\text{SO}_4^{2-}$ , mali minimálny elektrický odpor a zabráňovali prechodu častíc aktívnej hmoty. Mávajú tvar listov vložených medzi elektródy, alebo obálok, do ktorých sú elektródy vsunuté.

Materiály pre výrobu separátorov sú rôznorodé. Dajú sa rozdeliť na papierové, mikroporézne a vysoko porézne. Papierové separátory sa skladajú z celulózy impregnovanej živitou, ich výhodou je nízka cena, ale majú krátku životnosť. Mikroporézne separátory sú vyrábané z pryže, mikroporézneho polyetylénu alebo PVC. Majú dlhú životnosť. Najčastejšie používanými v dnešnej dobe sú ale vysoko porézne separátory zo sklenených vlákien (AGM – absorbed glass mat). Ich využitie je najviac rozšírené u VRLA akumulátorov. [1]

## Elektrolyt

Je to kvapalný roztok, ktorý sa rozkladá na kladné a záporné ióny, čím získava schopnosť viesť elektrický prúd.

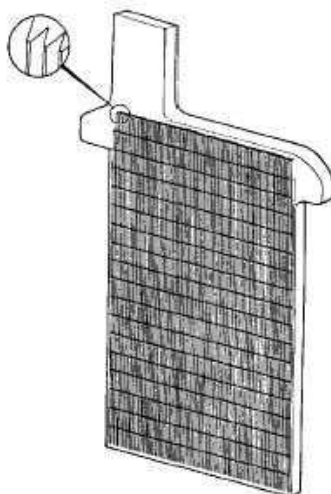
Ako elektrolyt sa u olovených akumulátorov používa vodný roztok kyseliny sírovej. Pri plnom nabití ide o zhruba 36% roztok. Pri vybíjaní vzniká voda a hustota elektrolytu klesá. [1] [2]

## Elektródy

Elektródy sa skladajú z mriežky a aktívnej hmoty. Mriežka musí mať dostatočné mechanické a chemické vlastnosti, aby zniesla korozívne vplyvy. Väčšinou býva zo zliatiny olova a vápnika alebo antimónu, s prísadami cínu, kadmia a selénu ako antikorošného aditíva. Hlavnými funkciami mriežky je mechanická podpora aktívnej hmoty a zabezpečenie elektrickej vodivosti medzi aktívnou hmotou a kontaktmi článku.

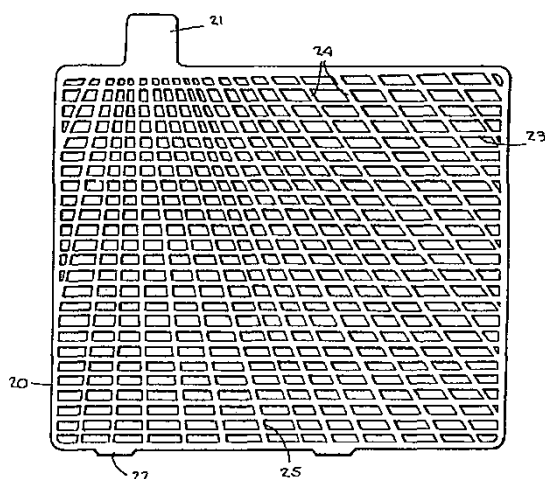
Mriežka zápornej elektródy sa vyrába odlievaním alebo valcovaním a ťahaním z oloveného pásu. Kladných elektród existujú dva typy, a to ploché (mriežkové a veľkopovrchové) a trubkové.

Veľkopovrchové elektródy, taktiež nazývané Plantého, majú hrúbku 7 až 12 mm. Na ich povrchu sa vytvára tenká vrstva aktívnej hmoty formovaním v kyseline sírovej s pridanými oxidačnými látkami. Povrch elektród sa 8 až 10-násobne zvyšuje pridaním rebrovania.



Obrázok 2 – Veľkopovrchová elektróda s rebrovaním [7]

Tenké mriežkové elektródy (pod 2,5 mm) sa používajú v štartovacích batériách vďaka ich nízkemu vnútornému odporu. U batérií, kde je potrebná vyššia životnosť, sa využívajú hrubšie mriežky. Aktívna hmota sa nanáša pomocou pastovania. Následnou elektrochemickou premenou vzniká oxid olovičitý na kladnej a olovo na zápornej elektróde.



Obrázok 3 – Mriežková elektróda [8]

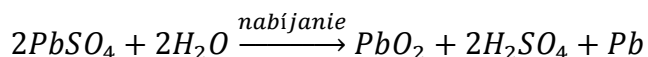
Trubkové elektródy majú podobne ako veľkopovrchové elektródy veľkú životnosť, ale hmotnostne a objemovo sa viac približujú mriežkovým elektródam. Sú zostavené z oloveného hrebeňa, ktorého zuby sú zasunuté v trubiciach z textilných vlákien. Priestor okolo zubov je vyplnený aktívnou hmotou. Tento typ elektród sa využíva u trakčných a staničných batérií vzhľadom k vyššiemu elektrickému odporu. [1] [2]

### 1.2.3 Princíp oloveného akumulátora

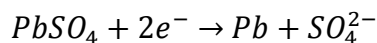
Základným predpokladom funkcie oloveného akumulátora je ponorenie dvoch rovnakých olovených dosiek do kyseliny sírovej zriedenej s destilovanou vodou, teda elektrolytu. Vo vodnom roztoku dôjde k disociácii molekúl  $H_2SO_4$  na anióny  $SO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  a kationy  $H^+$ . Z olovených dosiek sa začnú uvoľňovať dvojmocné kationy  $Pb^{2+}$ . Na povrchu dosiek reaguje  $SO_4^-$  s  $Pb^{2+}$  a dochádza ku vzniku síranu olovnatého  $PbSO_4$ . Vzniknuté ióny sa podieľajú na chemických reakciách pri nabíjaní a vybíjaní akumulátora. [1]

#### Nabíjanie

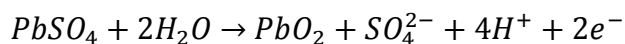
Pri nabíjaní oloveného akumulátora dochádza k elektrochemickej reakcii, elektrolýze, ktorú popisuje nasledujúca rovnica:



Na zápornej elektróde dochádza k reakcii síranu olovnatého s voľnými elektrónmi za vzniku olova a  $SO_4^{2-}$ .



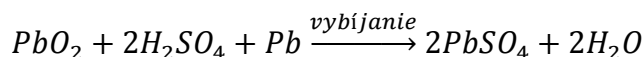
Na kladnej elektróde reaguje síran olovnatý s molekulami vody:



Pri nabíjaní sa teda vytvárajú nové molekuly kyseliny sírovej, čím rastie hustota elektrolytu. Na konci nabíjania je kladná elektróda pokrytá vrstvou červenohnedého oxidu olovičitého  $PbO_2$  a záporná elektróda sa potiahne vrstvou rozptýleného šedého hubovitého olova. [1]

### Vybíjanie

Proces vybíjania sa dá popísať nasledujúcou chemickou reakciou:



Je to reverzná reakcia k nabíjacej. Dochádza k nej po pripojení záťaže na elektródy akumulátora. Oxid olovičitý na kladnej elektróde a hubovité olovo na zápornej reagujú s kyselinou sírovou a elektródy sa znova pokrývajú vrstvou  $PbSO_4$ . [1]

## 1.2.4 Degradáčné mechanizmy

Olovené akumulátory podliehajú viacerým javom, ktoré obmedzujú ich životnosť.

### Expanzia kladnej elektródy

Pri vybíjaní a nabíjaní dochádza k zmene rozmerov aktívneho materiálu. Síran olovnatý, ktorý vzniká pri vybíjaní, má oveľa väčší objem ako oxid olovičitý. Expanzia spôsobuje oddeľovanie zŕn aktívneho materiálu až do momentu, kedy sa elektricky oddelia. Strácajú tým schopnosť ďalej elektrochemicky reagovať. [1]

### Stratifikácia kyseliny sírovej

Príčinou vzniku stratifikácie elektrolytu môže byť nerovnomerné vybíjanie horných častí článku z dôvodu ich nižšieho elektrického odporu. Elektrolyt má pri vrchu elektród nižšiu koncentráciu ako pri nižších častiach. Vytvorením tejto nerovnováhy môže vzniknúť nerovnomerné využitie aktívnej hmoty. Dôsledkom tohto dejú dochádza k stavu, kedy sa vrchná časť elektródy nabíja rýchlejšie ako spodné časti. Pri stratifikácii takisto vzniká nevratná forma síranu olovnateho, ktorý skracuje životnosť článku. [1] [5] [6]

### Odvodňovanie elektrolytu

Pri prebíjaní môže dochádzať k javu, kedy sa objem elektrolytu redukuje na mieru, v ktorej stráca aktívna hmota kontakt s kvapalným elektrolytom. Vodík a kyslík v plynnej forme unikajú, čo má za dôsledok celkový úbytok vody v roztoku. Vysúšaním narastá vnútorný odpor batérie, čo môže viesť k prehrievaniu pri nabíjaní. [1]

## **Sulfatácia**

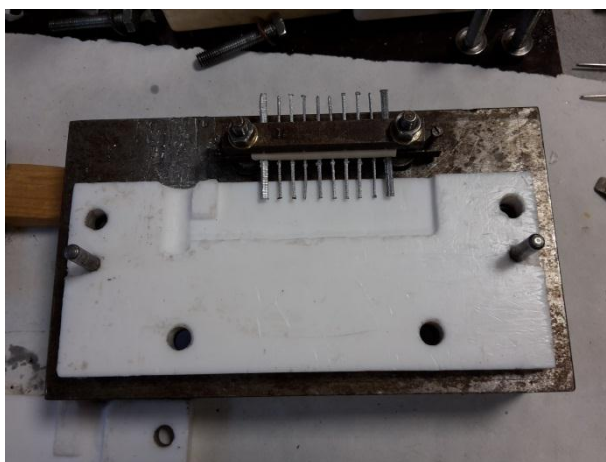
Pri dlhodobom skladovaní oloveného akumulátora vo vybitom stave dochádza ku vzniku izolačnej vrstvy síranu olovnateho na povrchu elektródy. Sulfatácia nastáva aj pri stratifikácii elektrolytu alebo pri vysokej intenzite kyslíkového cyklu. Vznikajúci síran olovnatý kryštalizuje z malých kryštálikov, ktoré sú ľahko prevediteľné na nabitý stav aktívnej hmoty, na veľké kryštály. Tie zvyšujú odpor aktívnej hmoty a vytvárajú izolačnú bariéru na jej povrchu. Spätný prevod týchto kryštálov je veľmi náročný. [4] [6]



## 2 PRAKTICKÁ ČASŤ

### 2.1 Výroba elektród

Praktická časť diplomovej práce sa zaoberala prípravou elektród. Na každý článok sú potrebné 2 elektródy. Každá elektróda sa skladá z 10 olovených rebier. Tie sú nastrihané na dĺžku približne piatich centimetrov. Následne sa umiestnia rovnobežne do formy a zafixujú sa.



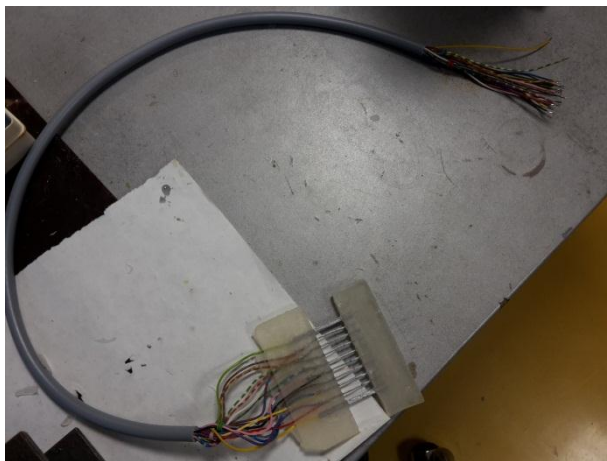
Obrázok 4 - Olovená rebrá zafixované vo forme

Na permanentné upevnenie rebier sa použila dvojzložková epoxidová živica. Tá sa zmiešala s tvrdidlom v pomere 65 g epoxidu a 4,2 g tvrdidla. Zmes sa naliala do formy a nechala sa po dobu 24 hodín vytvrdnúť.



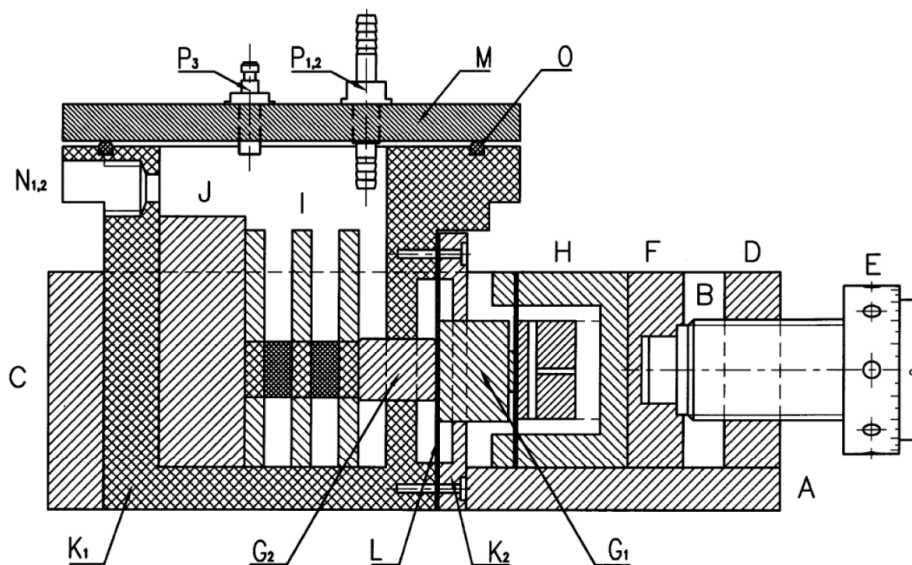
Obrázok 5 - Elektróda s jednou časťou zaliatou v epoxide

Na voľné konce vnútorných rebier takto pripravenej elektródy sa následne naspájkovali po 2 farebne odlišené vodiče. Takto pripravená druhá strana elektródy bola vložená do formy a tiež zaliata epoxidovou zmesou.



Obrázok 6 - Elektróda pripravená na ďalšie kroky

Medzi koncami zaliatymi v epoxide bola ponechaná vzdialenosť asi 2 cm určená na naniesenie aktívnej hmoty s aditívami metódou pastovania. Po nanesení aktívnej hmoty a jej následného vyzretia v peci pri teplote 40° C a vlhkosti 100% po dobu 4 dní, sa elektróda umiestnila do prípravku, ktorý aplikuje definovaný prítlak na článok. V tomto prípade to boli 4 N. Komora prípravku s článkom je hermeticky oddelená od vonkajšieho prostredia. Zmeny tlaku vplyvom elektrochemických reakcií prebiehajúcich v článku sú vyhodnocované cez zmeny odporov tlakových senzorov. Do prípravku sa vkladajú záporné elektródy vyrobené postupom uvedeným vyššie, spolu s kladnými elektródami, ktoré sú priemyselne vyrábané, a separátormi. Následne sú zaliata kyselinou sírovou s koncentráciou 1,24 g/cm<sup>3</sup>.



Obrázok 7 - Prípravok na aplikáciu definovaného prítlaku [10]

A	Základná doska	J	Dištančná vložka
B	Bočná vzpera	K1	PPE článková nádoba
C	Pevná zadná stena	K2	Oddeľovacia doska
D	Čelná stena so závitom	L	Gumená membrána
E	Tlaková skrutka	M	PMMA veko
F	Pohyblivá doska	N1,2	Priečhodky vodičov
G1, G2	Tlak prenášajúce elementy	O	Gumený krúžok
H	Senzor tlaku	P1,2	Priečhodky pre elektrolyt
I	Elektrodový systém	P3	Priečhodka pre pripojenie senzora tlaku plynov

## 2.2 Meranie odporu prívodov rebier oloveného akumulátoru

Odpory prívodov rebier sa musia zisťovať ešte pred napastovaním aktívnej hmoty z dôvodu neskoršej identifikácie rebra a jeho vlastností pred zmenami, ktoré sa budú prejavovať s postupom času pri experimente. Odpor sa meria metódou, kedy sa na rebrá

privádza prúd a potom sa zmeria úbytok napätia medzi vnútornými krajnými bodmi (brané od epoxidu). Pomocou Ohmovho zákona sa následne dopočíta odpor prívodu rebra.

### 3 PRIEBEH EXPERIMENTOV

Na experimente bolo použitých 10 elektród, ktoré sa líšili prímiesami v aktívnej hmote. Aktívna hmota vždy obsahovala 0,78 hmotnostných percent oxidu titaničitého, čo bolo určené ako ideálne množstvo predchádzajúcimi experimentami, v spojení so skleným vláknom. Použité boli sklené vlákna typov A, B a C v rôznych pomeroch. Presný popis hmotnostných percent a typov vlákien je uvedený v tabuľke 2.

Tabuľka 2 - Popis elektród

Množstvo TiO <sub>2</sub> [hm. %]	Sklené vlákno [hm. %]	Hmotnosť bez AM [g]	Hmotnosť po pastování [g]	Hmotnosť po zrení [g]	Aktívna hmota [g]
0,78	0	130.63	175.85	171.56	40.93
0,78	0,7 A	136.06	178.76	176.27	40.21
	1,4 A	139.16	180.11	177.84	38.68
	2,8 A	129.11	173.52	172.09	42.98
0,78	0,7 B	138	189.07	187.67	49.67
	1,4 B	127.36	178.31	176.35	48.99
	2,8 B	125.31	172.03	170.37	45.06
0,78	1,4 C	136.87	182.98	181	44.13
	2,8 C	127.11	174.59	172.56	45.45
	5,6 C	138.17	184.17	179.69	41.52

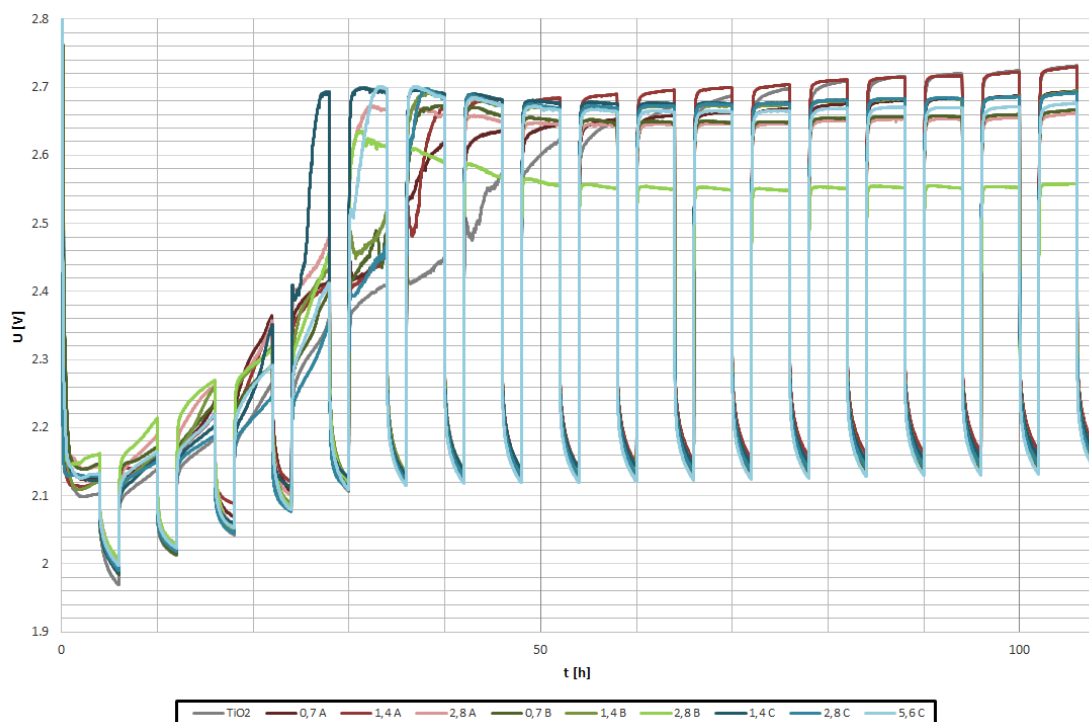
Elektródy umiestnené do prípravku z obrázku 7 boli pripojené na meraciu stanicu, ktorá automaticky meria a vyhodnocuje parametre článkov v čase pri jednotlivých experimentoch. Ako prvé prebehlo formovanie elektród.

### 3.1 Formovanie elektród

Formovanie elektród je proces, kedy článok podlieha cyklom nabíjania a státia po dobu 110 hodín. Jeden formovací cyklus pozostáva zo 4-hodinového nabíjania konštantným prúdom 0,2 A a státia po dobu 2 hodín. Takýchto cyklov prebehlo celkovo 19. Namerané hodnoty napätí sú vynesené v grafe 1.

Cieľom formovania elektród je vytvorenie vrstvy  $\text{PbO}_2$  na kladnej elektróde a zvýšenie pórovitosti zápornej elektródy, čím sa zlepšuje jej schopnosť príjmu náboja.

Celkový priebeh formovania sa dá rozdeliť na 2 časti, a to prvý a druhý nabíjací stupeň. Ako prechod na druhý nabíjací stupeň sa uvádza moment, kedy napätie na článku prekročí hranicu 2,45 V.



Graf 1 - Časová závislosť napätia pri formovaní elektród

V tabuľke 3 sú uvedené časy, kedy jednotlivé články prešli na druhý nabíjací stupeň a ich maximálnu dosiahnutú hodnotu napätia počas formovania. U sklených vlákien typu A a B je viditeľné, že s rastúcou koncentráciou klesá čas potrebný na prechod do 2. nabíjacieho stupňa, u článkov so skleným vláknom typu C sú hodnoty

medzi rozdielnymi koncentraciami prímiesí rozdielne o minimálnu odchýlku. Pokiaľ zoberieme ako referenciu článok bez prímiesi skleného vlákna, je vidieť, že adícia A, B ale aj C značne zlepšuje rýchlosť formácie, ale má negatívny vplyv na maximálne dosiahnuté napätie. Najlepšiu formačnú rýchlosť mali elektródy s obsahom 2,8 hmotnostného percenta skleného vlákna, s výnimkou typu C, ktorá dosiahla najrýchlejšiu formáciu pri obsahu 1,4 hmotnostného percenta skleného vlákna.

Tabuľka 3 - Čas prechodu na 2. nabíjací stupeň a  $U_{\max}$

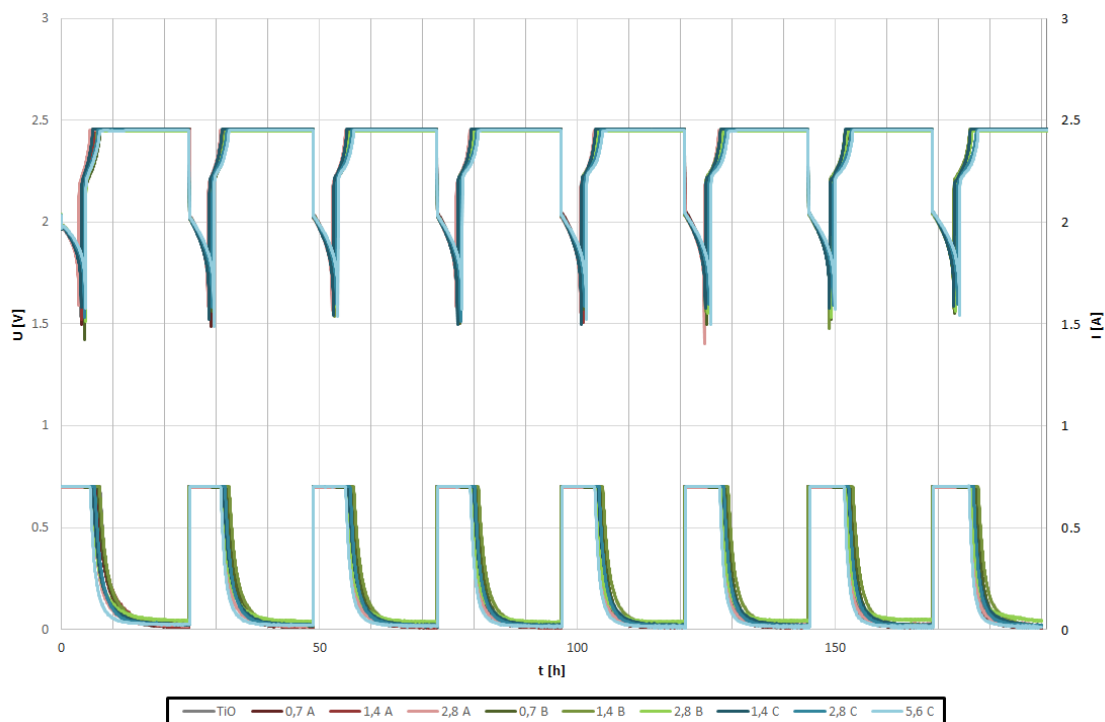
n	Typ	Čas prechodu na 2. stupeň	$U_{\max}$
1	TiO <sub>2</sub>	27,867	2,732
2	0,7 A	23,667	2,695
3	1,4 A	23,483	2,730
4	2,8 A	19,017	2,672
5	0,7 B	21,900	2,673
6	1,4 B	20,067	2,695
7	2,8 B	19,750	2,636
8	1,4 C	17,433	2,699
9	2,8 C	23,083	2,698
10	5,6 C	20,050	2,702

## 3.2 Kondicionacie cykly DoD

Po ukončení formovania aktívnej hmoty podstúpili články kondicionacie cykly DoD (Depth of Discharge). Ide o cykly, kedy je článok nabíjaný konštantným prúdom 0,7 A do dosiahnutia napätia 2,45 V a následne rovnako veľkým prúdom vybíjaný. Pri nabíjaní prúd po dosiahnutí napätia článku 2,45 V postupne klesá až na hodnotu takzvaného konečného nabíjacieho prúdu. Jeho hodnota by mala byť v ideálnom prípade čo najbližšie k nule, je však ovplyvňovaná prebiehajúcimi parazitnými reakciami, ako sú korózia mriežky kladnej elektródy, elektrolyza a kyslíkový cyklus. Doba trvania jedného cyklu je 24 hodín.

### 3.2.1 Kondicionací cyklus DoD I

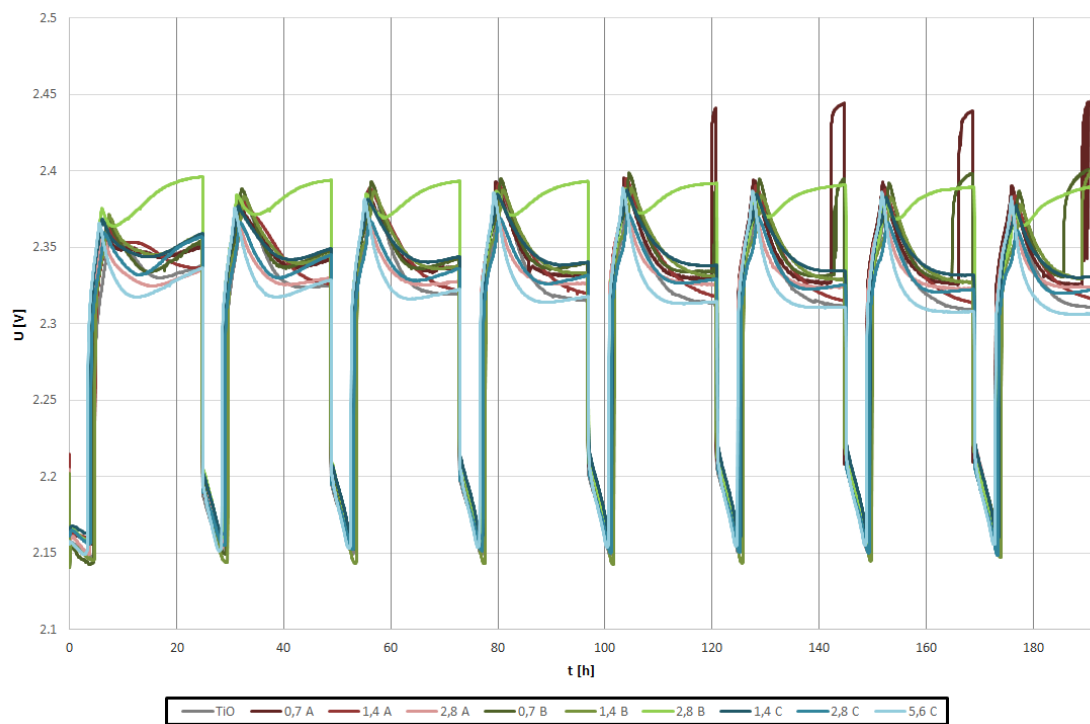
Články sa počas prvých kondicionacích cyklov nachádzali v zaplavenom stave. Namerané hodnoty napätia, prúdu a potenciálov zápornej a kladnej elektródy voči referenčnej kadmiovej sú vynesené v grafoch 2 a 3.



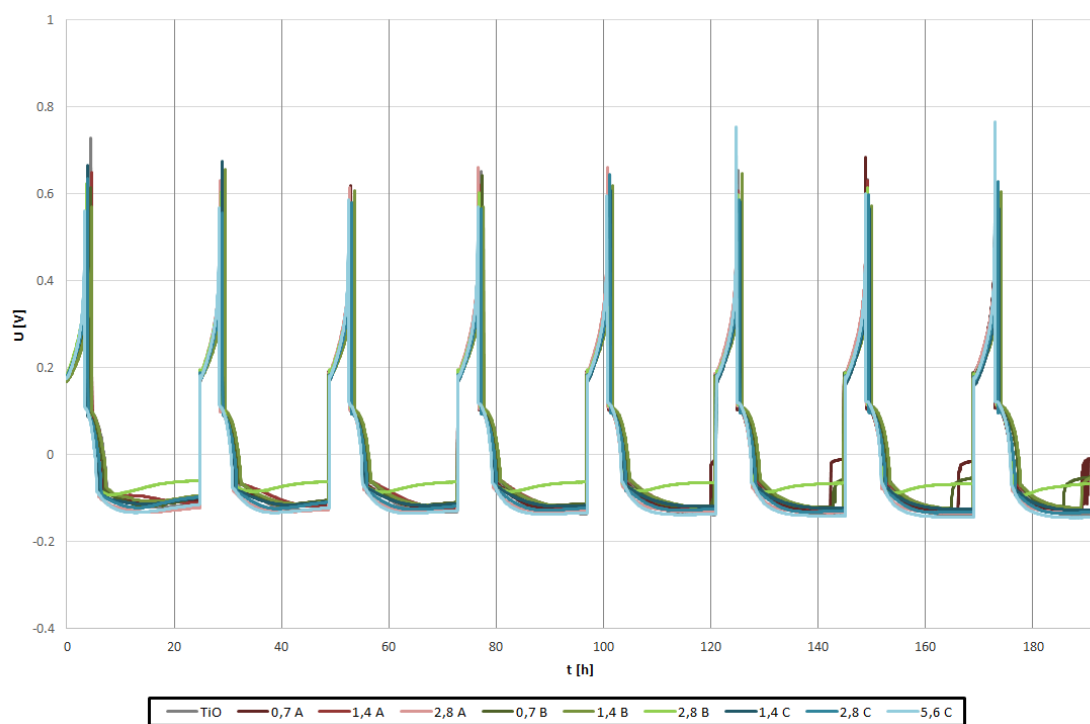
Graf 2 - Priebeh napätí a prúdov u DoD I

Ako je vidno na grafe 2, priebehy napätia a prúdov sa u rozdielnych článkov zásadne nelíšia. Takisto nevykazujú žiadne anomálie. V grafe potenciálov (graf 3) je však vidieť prejav parazitných reakcií, v tomto prípade sa zrejme jedná o vnútorný kyslíkový cyklus, ktorý ma za následok nárast potenciálov kladných elektród a pokles potenciálov záporných elektród niektorých článkov.





Graf 3 – Potenciál kladnej elektródy u DoD I



Graf 4 - Potenciál zápornej elektródy u DoD I

V tabuľke 4 sú uvedené hodnoty konečných nabíjacích prúdov a pomeru

odovzdaného náboja ku prijatému náboju z predchádzajúceho cyklu z cyklov číslo 2 a 7. Z týchto parametrov je možné odhadnúť schopnosť článku prijímať náboj. Q je odčítané z dát v bode, kedy sa napätie ustáli na hodnote 2,45 V a prúd prechádza z konštantnej hodnoty na zvyškovú. Z tabuľky je vidieť, že články číslo 1 a 10 majú najlepšiu schopnosť príjmu náboja, zatiaľ čo články 3 a 8 majú túto schopnosť na najnižšej úrovni z meraných článkov. Taktiež je vidno, že všetkým článkom bez výnimky tento parameter s následnými cyklami značne rastie. Naznačuje to, že formačný cyklus neprebehol kvalitne a u článkov dochádzalo ešte k doformovaniu.

Tabuľka 4 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 7 u DoD I

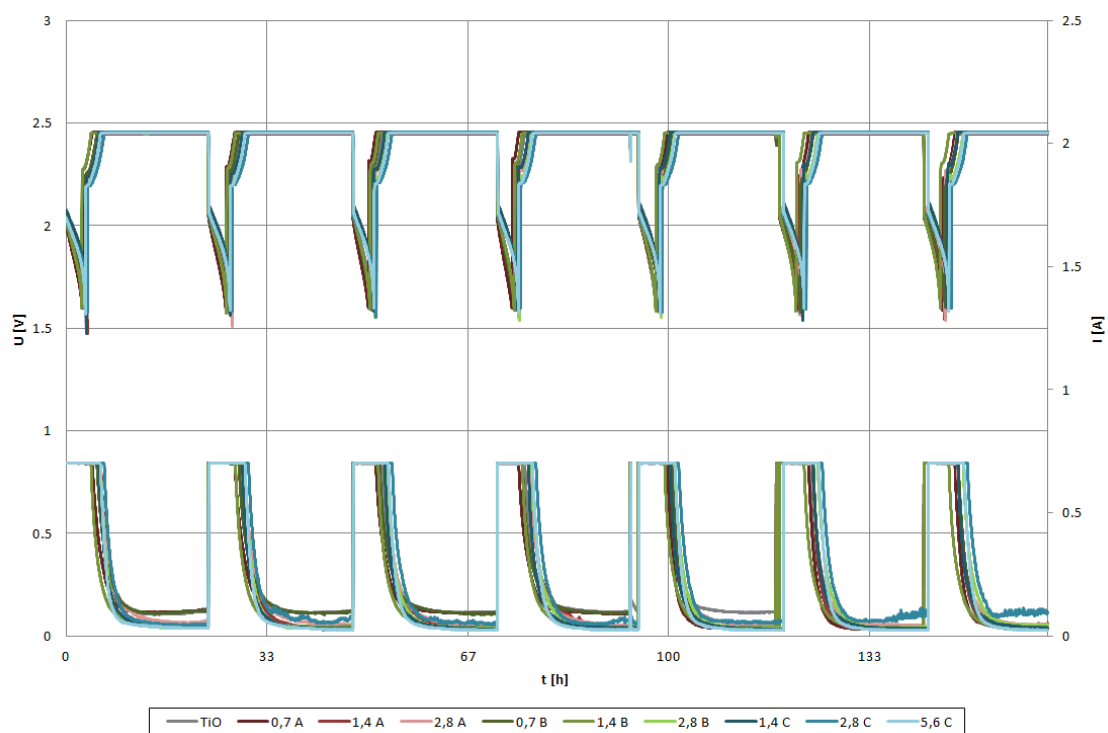
Cyklus 2				Cyklus 7			
n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]	n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	68.700	0.014	1	TiO	74.052	0.011
2	0,7 A	63.265	0.015	2	0,7 A	72.382	0.009
3	1,4 A	59.791	0.010	3	1,4 A	67.993	0.008
4	2,8 A	59.065	0.022	4	2,8 A	72.410	0.021
5	0,7 B	65.187	0.029	5	0,7 B	73.933	0.019
6	1,4 B	62.031	0.022	6	1,4 B	68.645	0.020
7	2,8 B	63.893	0.048	7	2,8 B	74.638	0.051
8	1,4 C	59.453	0.026	8	1,4 C	67.237	0.022
9	2,8 C	65.915	0.027	9	2,8 C	72.538	0.017
10	5,6 C	68.034	0.028	10	5,6 C	76.352	0.020

Konečný nabíjací prúd je, ako je spomenuté vyššie, ekvivalentný parazitným reakciám na článkoch. Najväčší podiel parazitných reakcií sa prejavil u článku číslo 7, kde je zvyškový prúd viac ako dvojnásobný oproti ostatným článkom, čo môže naznačovať potenciálny problém s medziseparátorovým zvodom. U ostatných článkov je viditeľný pokles o 10-30%, čo môže byť spôsobené práve doformovávaním nepreformovaných rezíduí aktívnej hmoty.

### 3.2.2 Kondicionací cyklus DoD po odobratí vzoriek a odsatí nadbytočného elektrolytu

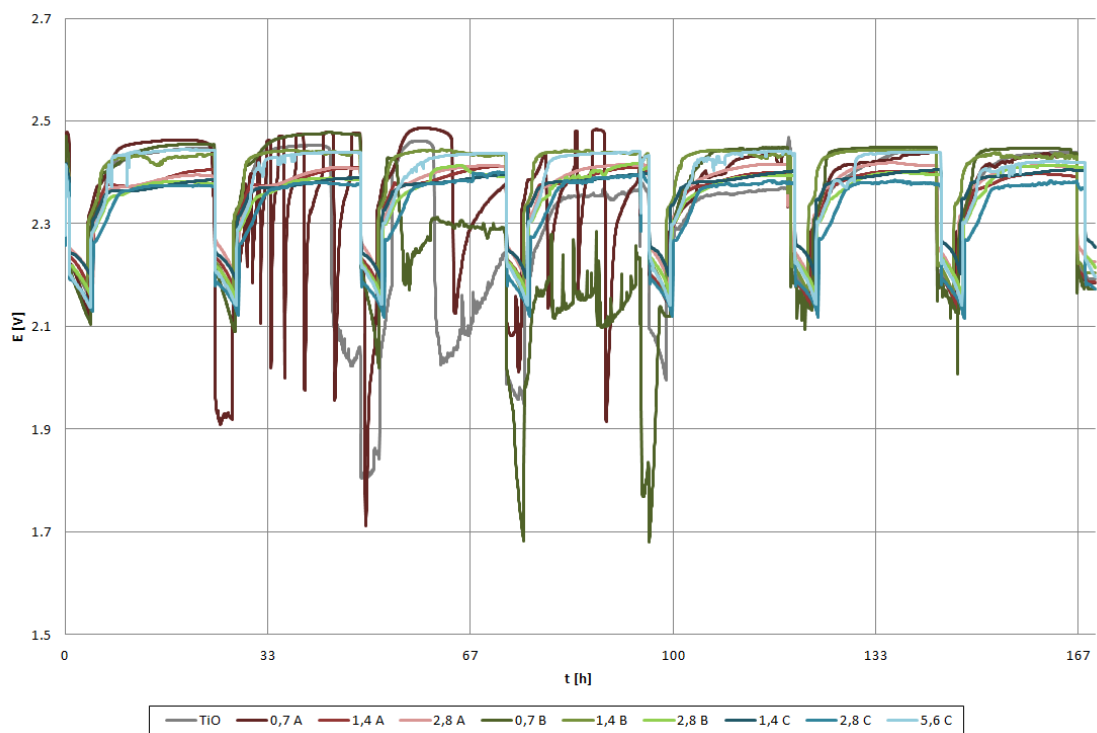
Po prebehnutí DoD cyklu v zaplavenom režime boli z článku odobrané vzorky a prebehlo odsatie nadbytočného elektrolytu nasiaknutého v separátoroch. Nasledovalo ďalšie DoD cyklovanie s rovnakými parametrami. Namerané dáta sú vynesené v grafoch 5, 6 a 7. Cieľom tohto DoD bolo doformovanie pred prebehnutím PsoC

cyklov.

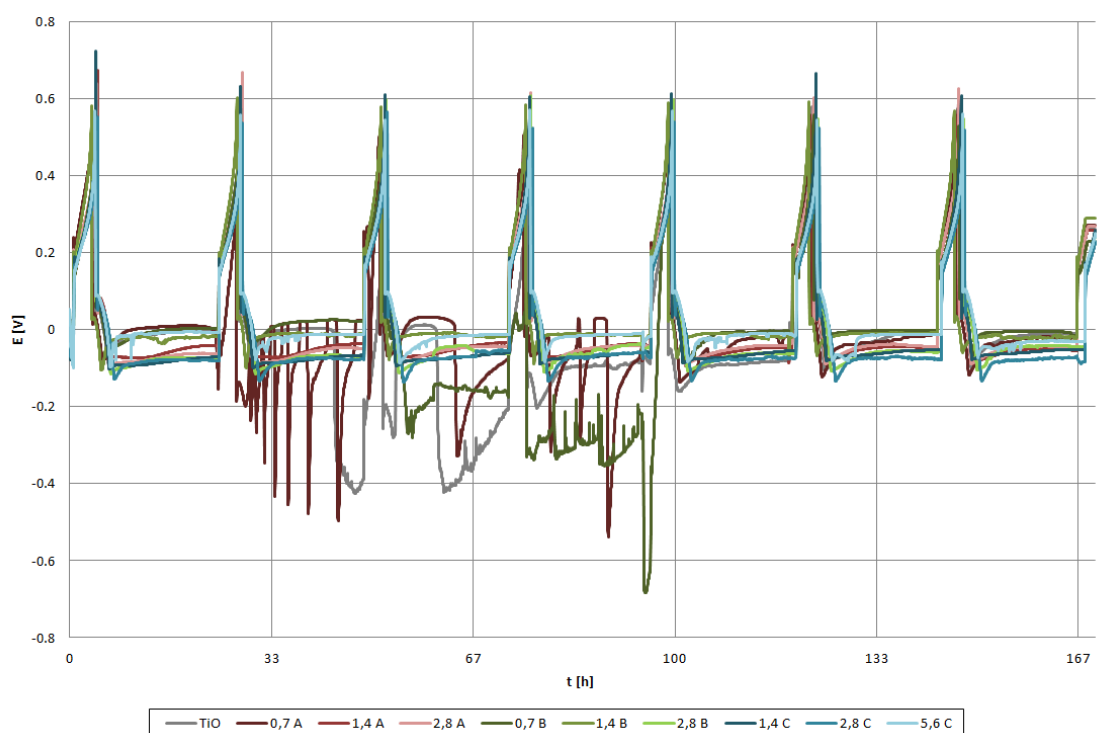


Graf 5 – Pribeh napätí a prúdov u DoD po odobratí vzoriek

Na konci nabíjania je vidno u článku s obsahom 2,8 hmotnostných percent skleného vlákna typu C rastúci konečný nabíjací prúd. Príčinou tohto deja je pravdepodobne medziseparátorový zvod, keďže sa tento jav neprejavil na priebehoch potenciálov (grafy 6 a 7).



Graf 6 – Potenciál kladnej elektródy u DoD po odobratí vzoriek



Graf 7 - Potenciál zápornej elektródy u DoD po odobratí vzoriek

Zakmitané hodnoty potenciálov u elektród číslo 1, 2 a 5 sú spôsobené nestabilným

kontaktem s referenčnou kadmiovou elektródou.

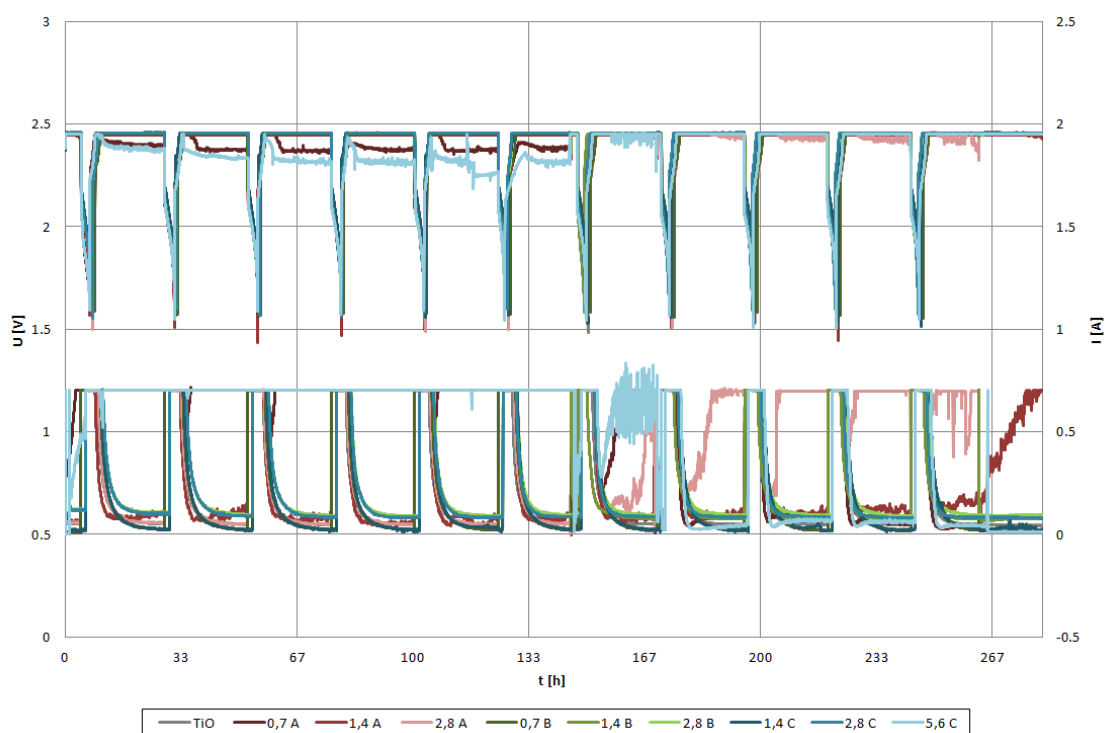
Tabuľka 5 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 7 u DoD po odobratí vzoriek

Cyklus 2				Cyklus 7			
n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]	n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	58.916	0.098	1	TiO	59.696	0.029
2	0,7 A	51.935	0.093	2	0,7 A	64.894	0.032
3	1,4 A	54.918	0.028	3	1,4 A	64.778	0.029
4	2,8 A	54.814	0.049	4	2,8 A	54.446	0.045
5	0,7 B	53.137	0.095	5	0,7 B	57.269	0.026
6	1,4 B	50.210	0.037	6	1,4 B	48.452	0.037
7	2,8 B	67.373	0.031	7	2,8 B	59.924	0.037
8	1,4 C	57.167	0.028	8	1,4 C	52.242	0.030
9	2,8 C	70.731	0.066	9	2,8 C	69.335	0.088
10	5,6 C	71.528	0.028	10	5,6 C	70.955	0.024

V tabuľke 5 sú zhodnotené cykly číslo 2 a 7. Vyššie konečné nabíjacie prúdy oproti minulému DoD cyklovaniu sú spôsobené práve manipuláciou s článkami pri odoberaní vzoriek a odsávaní nadbytočného elektrolytu. Pri nej došlo k čiastočnému vybitiu hmoty, a vyššie prúdy naznačujú spätnú premenu hmoty na nabitý stav. Je tu znova viditeľný veľký rozdiel v schopnosti článkov prijímať náboj medzi jednotlivými typmi. Najviac sa táto vlastnosť zlepšila u článkov s prímiesou skleného vlákna typu A v obsahu 0,7 a 1,4 hmotnostného percenta. U väčšiny článkov však došlo behom DoD cyklovania k zhoršeniu schopnosti príjmu náboja, ale k zníženiu konečného prúdu, za čo môže doformovanie zvyškov aktívnej hmoty. U článku číslo 9 však tento prúd vzrástol pravdepodobne ako dôsledok rastúceho separátorového zvodu. Oproti prvému DoD cyklu (viď tabuľka 4) došlo k poklesu vlastností u všetkých článkov, len u článku č. 7 sa znížila hodnota parazitných reakcií, čo je vidieť na poklese konečného prúdu. Pokles kapacity sa dá odôvodniť prebiehajúcimi exotermickými reakciami v článkoch.

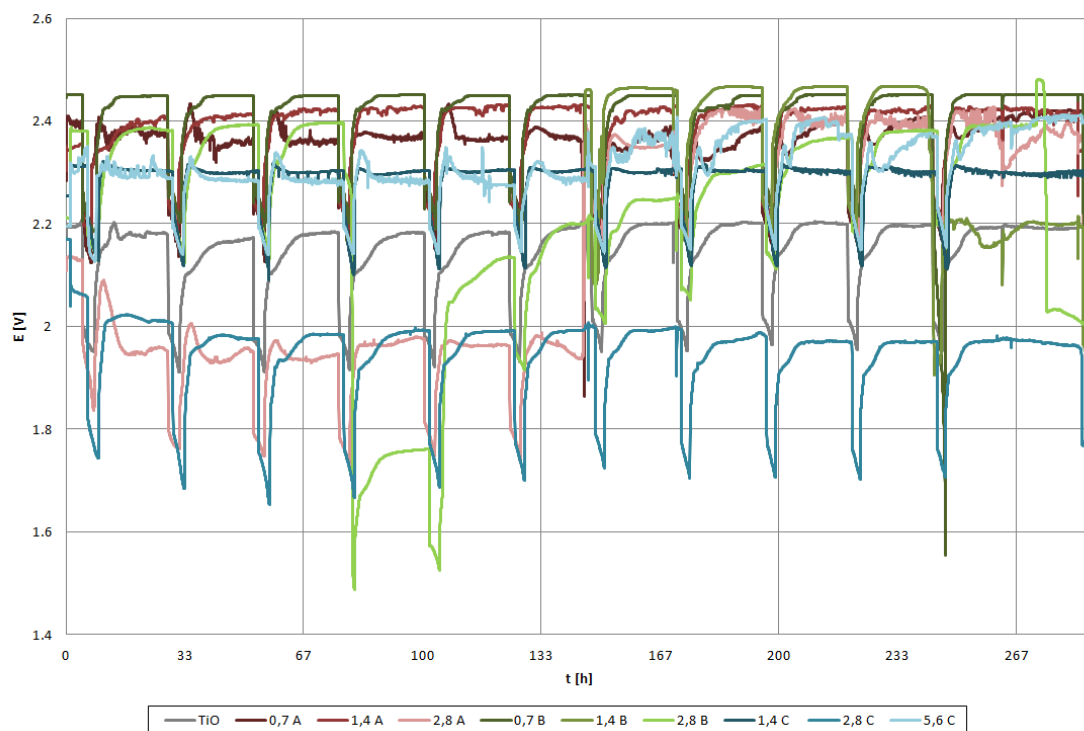
### 3.2.3 Kondicionací cyklus DoD po PSoC I

Medzi predchádzajúcim a týmto kondicionacím cyklovaním prebehlo PSoC (Partial State of Charge) cyklovanie, ktoré má za úlohu simulovať režim prevádzky v hybridnom elektrickom vozidle. To má na články negatívny vplyv v podobe degradácie, preto podstupujú ďalšie DoD, aby prebehlo doformovanie a návrat vlastností do počiatočných podmienok. Parametre cyklovania sú rovnaké ako u predchádzajúcich cyklovaní, avšak celková doba trvania bola zhruba 290 hodín. Namerané výsledky napätí, prúdov a kapacít sú vynesené v grafoch 8, 9 a 10.

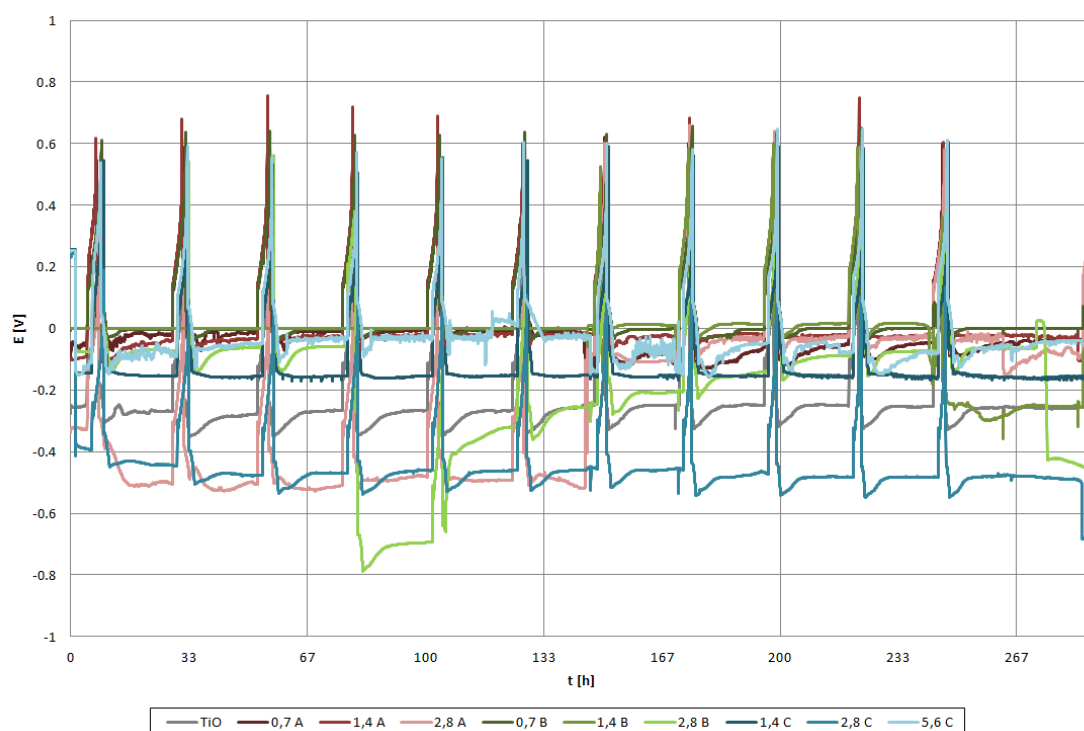


Graf 8- Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC I

V grafe je vidieť, že prúd u článku 4 a 10 dosahuje aj po veľkú časť nabíjania hodnotu 0,7 A a napätie nedosiahlo 2,45 V. Jedná sa pravdepodobne o vnútorný skrat medzi elektródami.



Graf 9 – Potenciál kladnej elektródy u DoD po PSoC I



Graf 10 - Potenciál zápornej elektródy u DoD po PSoC I

V grafoch 9 a 10 je vidno markantné rozdiely medzi potenciálmi kladných a záporných elektród medzi jednotlivými článkami. Ako najstabilnejší sa dá označiť priebeh u článku č. 5, ktorý neobsahuje žiadne výkyvy.

Degradačný vplyv PsoC cyklov je vidieť aj v tabuľke 6. Všetky články majú oproti predchádzajúcemu DoD cyklovaniu zhoršené schopnosti príjmu náboja. Dochádza aj k vysokému nárastu parazitných reakcií, čo sa prejavuje zvýšeným konečným nabíjacím prúdom. U článku číslo 6 prišlo pravdepodobne ku strate kontaktu medzi elektródami, keďže namerané napätie aj prúd boli nulové. Článok číslo 10 taktiež vykazuje skreslené údaje, keďže prúd sa držal na stálej hodnote 0,7 A po celú prvú polovicu merania. Parametre článku číslo 10 boli síce najlepšie, ale pravdepodobne tam prišlo k medziseparátorovému zvodu, ktorý bol neskôr odstránený. S jeho vynechaním si najlepšie parametre po celú dobu cyklovania udržali články číslo 7 a 9, oba obsahujúce 2,8 hmotnostného percenta sklených vlákien, avšak v 9. cykle ich má jednoznačne článok číslo 9. Celkovo možno zaznamenať zlepšenie schopnosti príjmu náboja okrem článkov číslo 5 a 6. Kondiciovacie cykly taktiež zredukovali pomer parazitných reakcií v článkoch, čo sa prejavilo vo väčšine prípadov znížením konečného nabíjacieho prúdu.

Tabuľka 6 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 9 u DoD po PsoC I

Cyklus  
2

n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	44.108	0.049
2	0,7 A	53.386	0.701
3	1,4 A	60.936	0.104
4	2,8 A	54.814	0.049
5	0,7 B	39.324	0.025
6	1,4 B	XX	XX
7	2,8 B	78.207	0.100
8	1,4 C	64.040	0.027
9	2,8 C	73.047	0.089
10	5,6 C	119.303	0.700

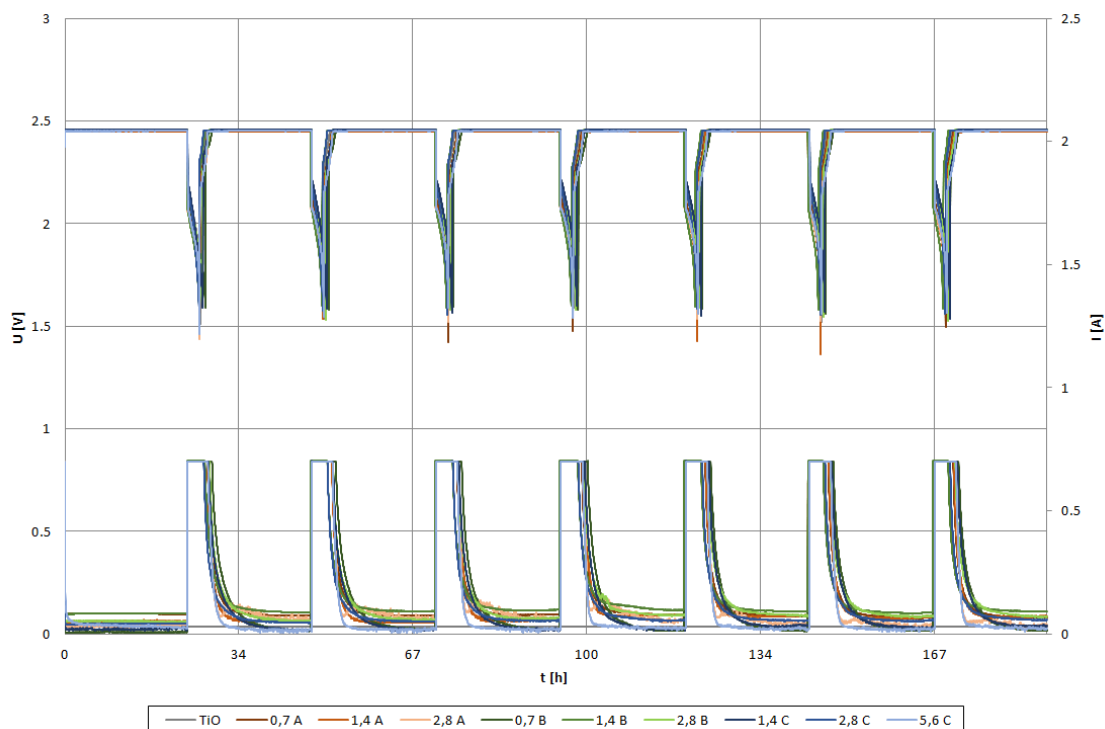
Cyklus  
9

n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	47.892	0.048
2	0,7 A	72.960	0.087
3	1,4 A	67.743	0.092
4	2,8 A	65.478	0.699
5	0,7 B	47.510	0.021
6	1,4 B	43.973	0.077
7	2,8 B	85.244	0.094
8	1,4 C	70.781	0.037
9	2,8 C	81.103	0.084
10	5,6 C	99.898	0.069



### 3.2.4 Kondiciovacie cykly DoD po PSoC II

Po prebehnutí ďalšieho PSoC behu boli vymenené separátory v článkoch a bolo znova uskutočnené kondiciovacie cyklovanie na doformovanie článkov. Jeden cyklus trval 24 hodín a celkový čas merania bol približne 190 hodín. Namerané hodnoty napätí a prúdov sú uvedené v grafe 11.



Graf 11 - Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC II

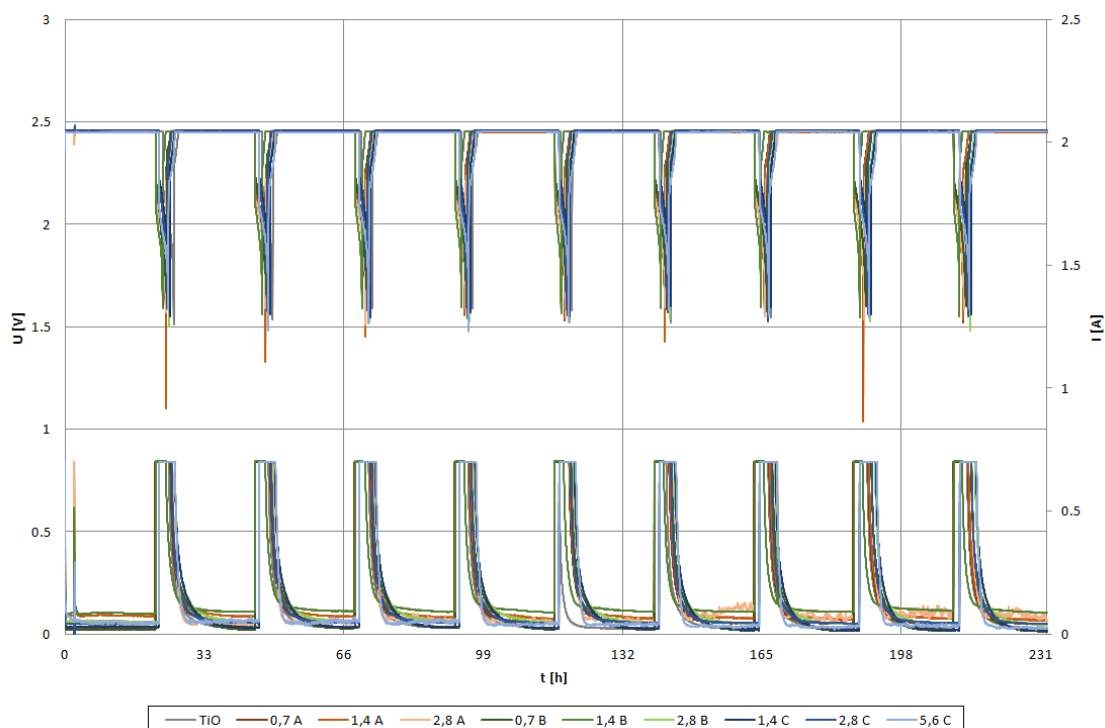
V tabuľke 7 sú vynesené parametre  $Q$  a  $I_{kon}$  z cyklov 2 a 7. U článku číslo 1 bol po celú dobu merania konštantný prúd 0,03 A, takže nebolo možné určiť jeho schopnosť príjmu náboja. Viditeľný je takisto pozitívny vplyv kondiciovacieho cyklovania na vlastnosti článkov. Najlepšie vlastnosti mali v 7. cykle články číslo 10 a 4.

Tabuľka 7 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 6 u DoD po PsoC II

Cyklus 2				Cyklus 6			
n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]	n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	XX	0.030	1	TiO	XX	0.030
2	0,7 A	60.748	0.076	2	0,7 A	58.341	0.065
3	1,4 A	67.319	0.047	3	1,4 A	65.965	0.066
4	2,8 A	74.447	0.060	4	2,8 A	73.453	0.033
5	0,7 B	39.695	0.019	5	0,7 B	44.355	0.014
6	1,4 B	45.828	0.092	6	1,4 B	44.703	0.082
7	2,8 B	49.697	0.062	7	2,8 B	49.700	0.068
8	1,4 C	41.245	0.015	8	1,4 C	46.293	0.027
9	2,8 C	41.951	0.051	9	2,8 C	42.369	0.054
10	5,6 C	71.667	0.016	10	5,6 C	74.144	0.019

### 3.2.5 Kondicionací cyklus DoD po PsoC III

Tento DoD cyklus prebehol po treťom, a poslednom, PSoC. Znova sa opakovali hodinové cykly nabíjania a vybíjania, s celkovou dĺžkou experimentu približne 233 hodín. Namerané hodnoty napätí a prúdov sú vynesené v grafe číslo 12.



Graf 12 - Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC III

U tohto cyklu boli pre porovnanie parametrov konečného nabíjacieho prúdu a Q

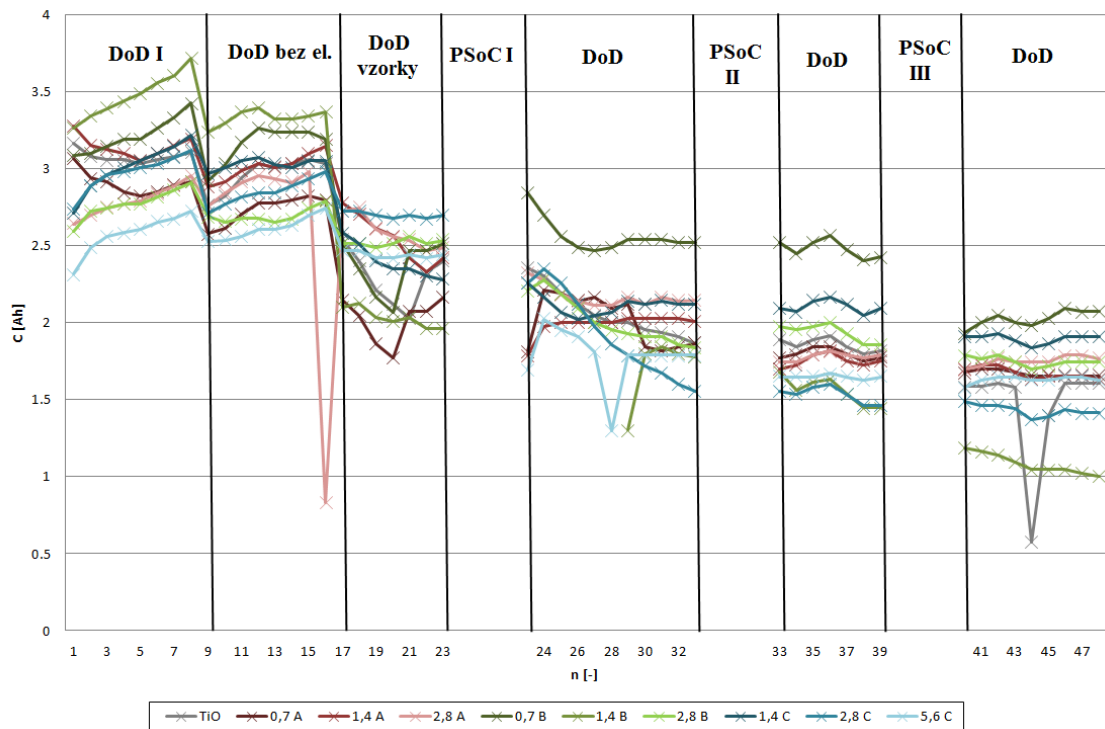
zvolené cykly číslo 2 a 8. V porovnaní s predchádzajúcim DoD priebehom je znova vidieť degradáciu článkov. Pri porovnaní článkov medzi sebou majú najlepšie parametre články č. 4 a 10, takisto ako u predchádzajúceho DoD.

Tabuľka 8 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 8 u DoD po PsoC III

Cyklus 2				Cyklus 8			
n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]	n	Typ	Q [%]	I <sub>kon</sub> [A]
1	TiO	39.177	0.026	1	TiO	41.518	0.024
2	0,7 A	53.078	0.050	2	0,7 A	54.544	0.043
3	1,4 A	55.097	0.073	3	1,4 A	55.971	0.062
4	2,8 A	65.971	0.048	4	2,8 A	68.623	0.090
5	0,7 B	34.506	0.025	5	0,7 B	43.541	0.014
6	1,4 B	43.420	0.093	6	1,4 B	46.999	0.097
7	2,8 B	48.339	0.054	7	2,8 B	48.997	0.043
8	1,4 C	41.109	0.027	8	1,4 C	46.012	0.016
9	2,8 C	42.379	0.047	9	2,8 C	43.783	0.044
10	5,6 C	74.110	0.050	10	5,6 C	77.354	0.032

### 3.3 Priebeh kapacít článkov počas experimentov

Počas všetkých kondicionovacích cyklov DoD bola periodicky meraná kapacita článkov. Namerané hodnoty kapacít u vynesené v grafe 13 a kapacity prepočítané na gram aktívnej hmoty v grafe 14.



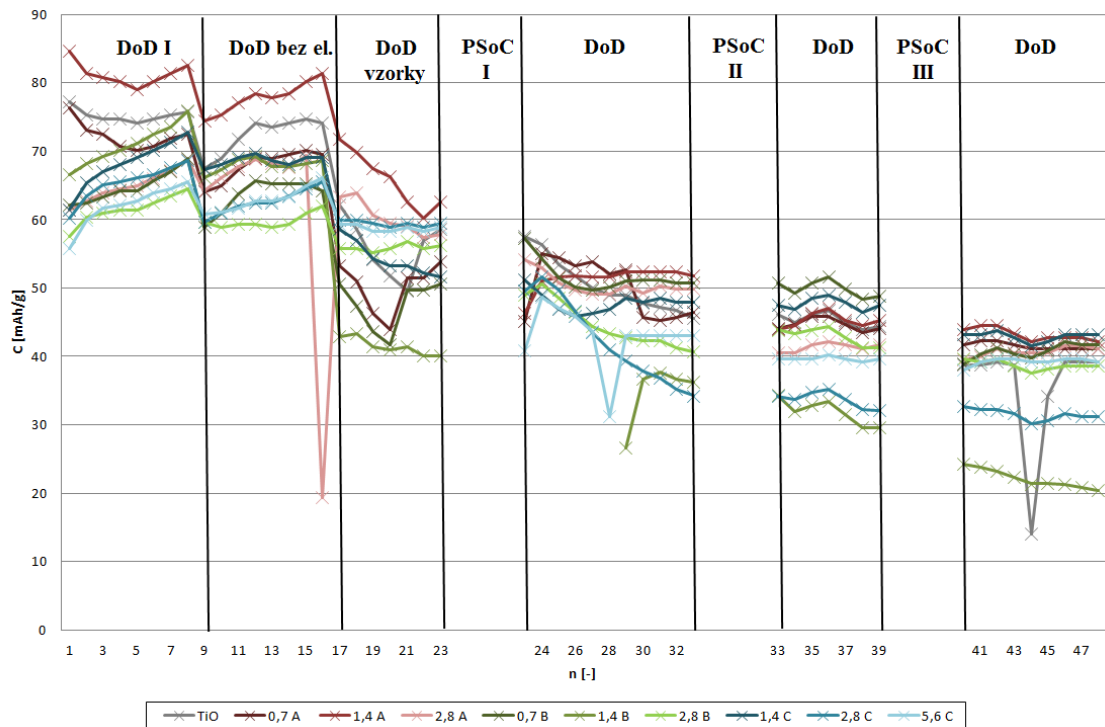
Graf 13 - Zmeny kapacity v čase počas experimentov

Na grafe je vidno postupné klesanie kapacít článkov medzi jednotlivými experimentmi. Pokles kapacity pri odsatí elektrolytu je pravdepodobne spôsobený manipuláciou s článkami na otvorenom vzduchu. Ďalší skok nastal pri odobraní aktívnej hmoty z elektród. V prvom PSoC cykle došlo k degradácii článkov, čo sa taktiež prejavilo na kapacite článkov. Priebeh PSoC II už taký veľký vplyv nemal, kapacita ostala zhruba na rovnakej úrovni. Pri PSoC III však došlo znova k poklesu kapacít, najvýznamnejšie u článku číslo 1, 5 a 6.

Tabuľka 9 - Priemerná a maximálne dosiahnutá kapacita článkov

Typ	TiO	0,7 A	1,4 A	2,8 A	0,7 B	1,4 B	2,8 B	1,4 C	2,8 C	5,6 C
<b>Priemer [Ah]</b>	2.262	2.178	2.323	2.272	2.626	2.222	2.255	2.401	2.203	2.087
<b>Maximum [Ah]</b>	3.161	3.067	3.275	2.978	3.424	3.717	2.908	3.213	3.119	2.744

Najvyššie priemerné kapacity dosiahli články číslo 5 a 8. Článok číslo 10, ktorý u posledných dvoch DoD priebehov preukazoval najlepšie vlastnosti má najnižšiu ako priemernú, tak aj maximálne dosiahnutú kapacitu.



Graf 14 - Zmeny kapacít na gram AM počas experimentov

Keďže každý článok obsahoval iné množstvo aktívnej hmoty, tak sa pre lepšie porovnanie prepočítala kapacita na mAh na gram AM (aktívnej hmoty). Porovnaním tabuliek 9 a 10 zistíme, že článok číslo 8 dosahoval vysoké priemerné hodnoty kapacít, ako pri absolútnom porovnaní, tak aj relatívne k objemu. Najvyššiu priemernú kapacitu na gram aktívnej hmoty však mal článok číslo 3, ktorý mal v tabuľke 9 síce nadpriemernú, ale nie najvyššiu, hodnotu.

Tabuľka 10 - Priemerná a maximálna dosiahnutá kapacita na gram aktívnej hmoty

Typ	TiO	0,7 A	1,4 A	2,8 A	0,7 B	1,4 B	2,8 B	1,4 C	2,8 C	5,6 C
<b>Priemer [mAh/g]</b>	35.67	41.49	43.17	40.70	40.75	22.07	38.76	42.88	31.45	39.22
<b>Maximum [mAh/g]</b>	39.23	42.27	44.53	41.60	42.14	24.20	39.68	43.71	32.65	39.67

### 3.4 PSoC priebehy

Cyklovanie PSoC (Partial State of Charge – stav čiastočného nabitia) slúži ako nástroj simulácie prevádzky v režime hybridných elektrických vozidiel. Prebiehalo vždy medzi

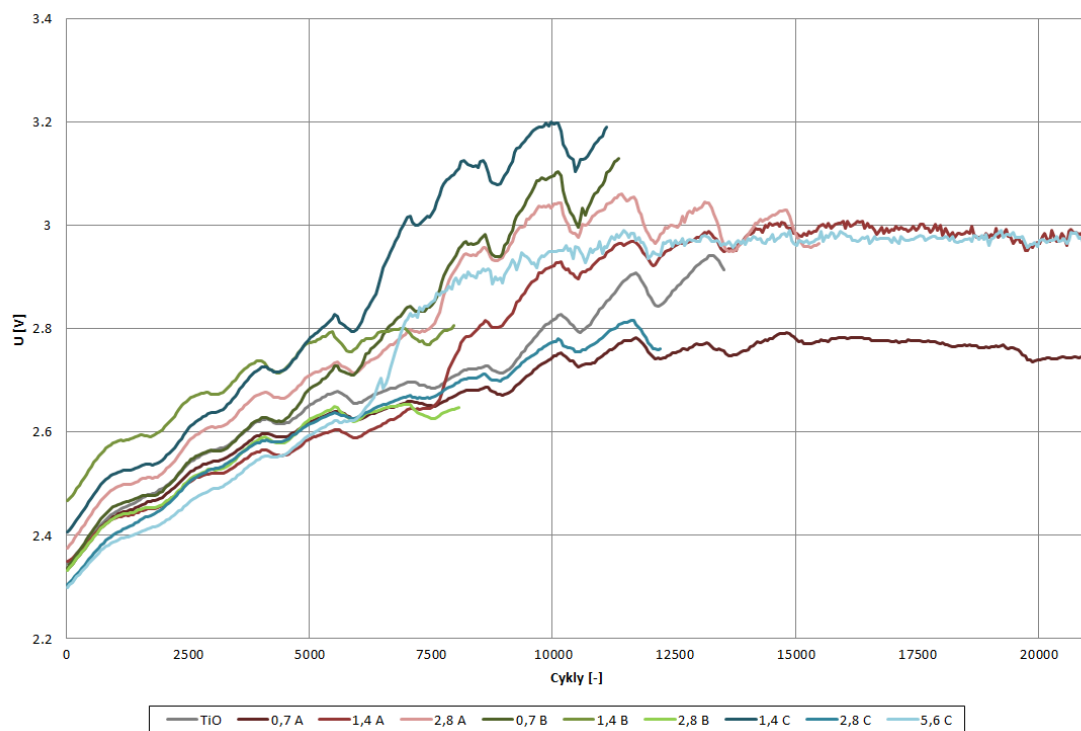
dvoma DoD cyklovaniami. Na článkoch bol nastavený prítlak 4 N. Samotné cyklovanie pozostávalo z nasledujúcich krokov: nabíjanie konštantným prúdom 2 A po dobu 25 sekúnd a následné 3-sekundové státie. Nasledovalo vybíjanie prúdom 2 A po dobu 25 sekúnd a 3-sekundové státie. PSoC cyklovanie je ukončené, keď napätie na článku klesne pod hodnotu 1,5 V. Celkovo prebehli 3 PSoC priebehy.

### 3.4.1 PSoC I priebeh

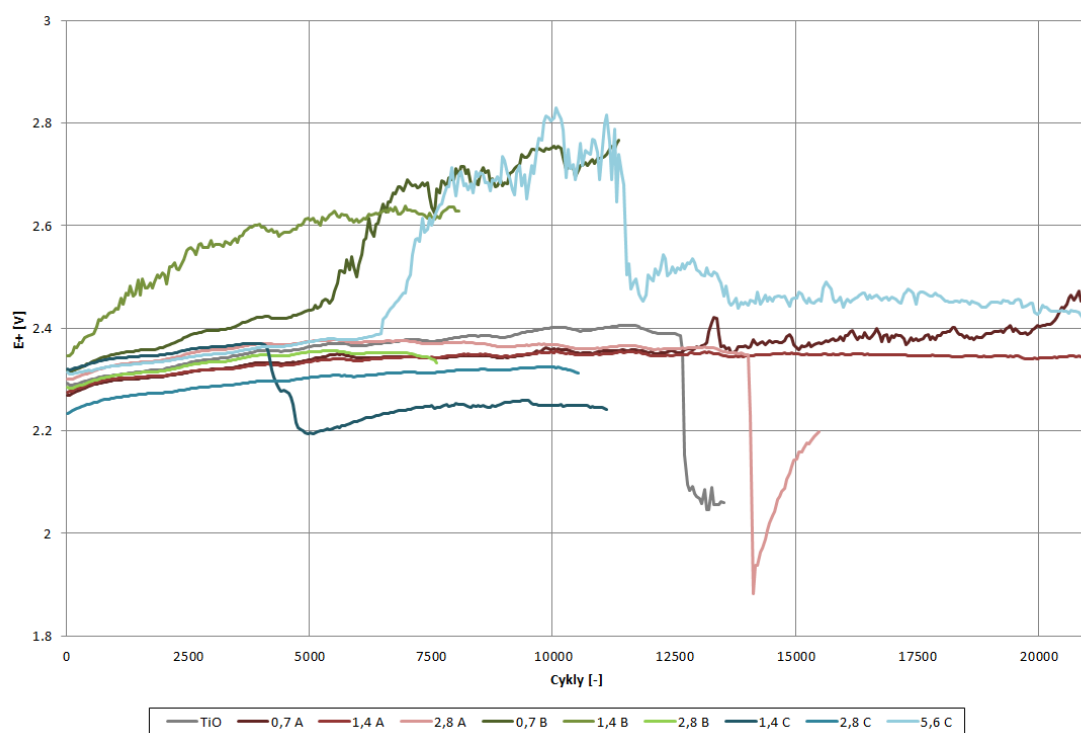
Tento PSoC priebeh nasledoval po kondicionacom cyklovaní po odsatí nadbytočného elektrolytu z článkov. V grafe 15 sú vynesené namerané napätia pri nabíjaní. Na grafe je vidno zakmitanie podobné sínusovkám, toto je pravdepodobne spojené s periodickým meraním odporu na článkoch, alebo zmenou teploty v laboratóriu vplyvom denného cyklu. Počas experimentu dochádzalo postupne k strate kontaktu s referenčnými elektródami (viditeľné na grafoch 16 a 17), na grafoch sú teda vynesené časti priebehov, kedy meranie prebiehalo v poriadku. Pri porovnaní grafu zobrazujúceho napätia s grafom potenciálov zápornej elektródy si je možné všimnúť ich vzájomnú podobnosť.

Články s najlepšou životnosťou, v tomto prípade číslo 2, 3 a 10, vykazovali najvyššie hodnoty kapacít. Je teda možné tvrdiť, že vysoká kapacita má pozitívny vplyv na životnosť a stabilitu článku. Domnienka je potvrdená ostatnými článkami, ktoré boli kapacitne slabšie, okrem článku č. 9. U tohto sa však v DoD vyskytovali parazitné deje sa najvyššou hodnotou.

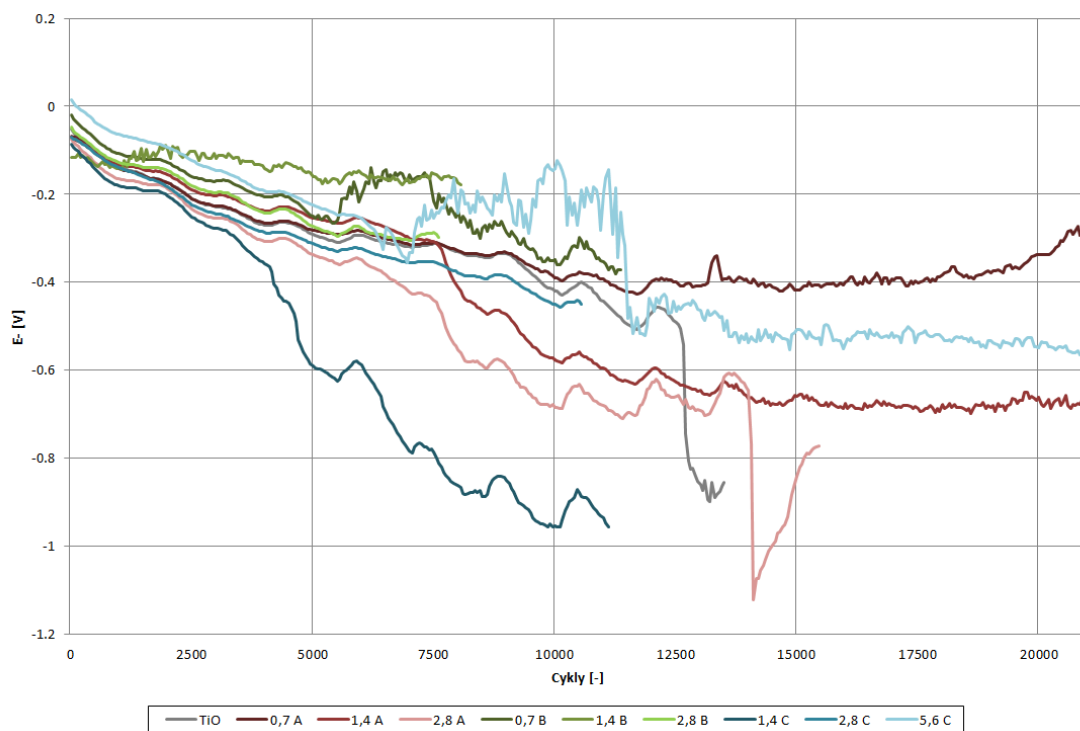
Takisto je možnosť vidieť koreláciu medzi schopnosťou príjmu náboja článkov a napätím dosiahnutým pri nabíjaní. Články s horšími vlastnosťami (vid'. tabuľka 5) dosahovali vyššie napätie pri PSoC. Pri nadmernom napätí na článkoch však dochádza k štartovaniu vnútorného kyslíkového cyklu, čo malo pravdepodobne za prejav predčasné ukončenie života článkov.



Graf 15 - PSoC I napätie pri nabíjaní



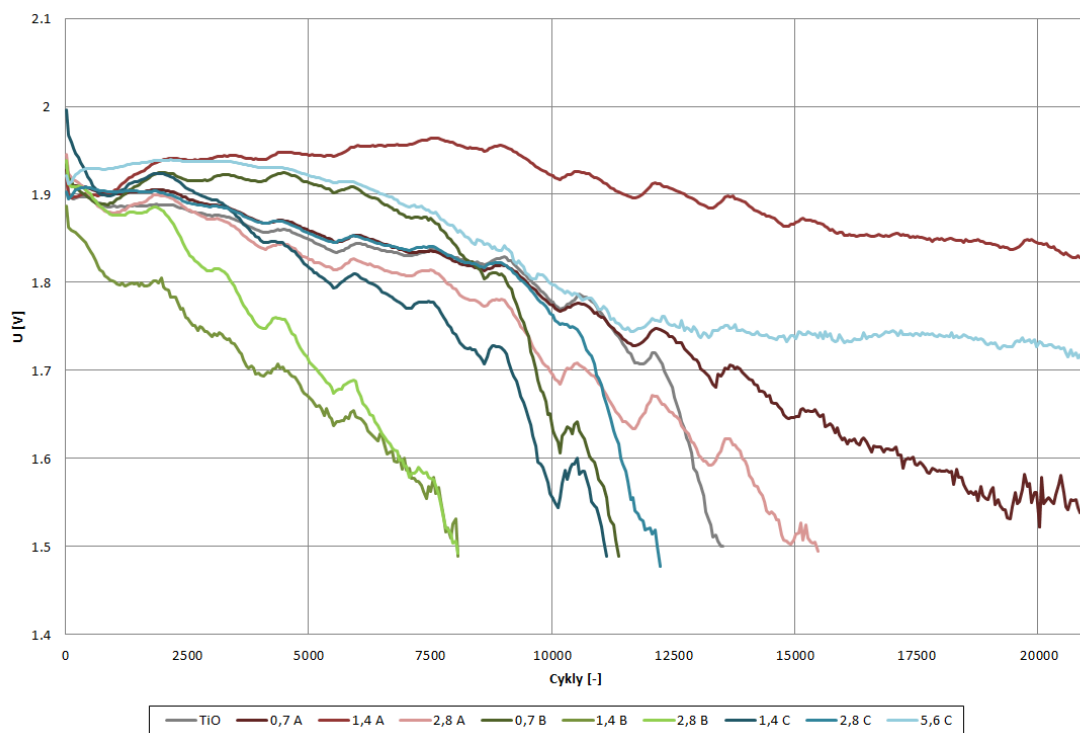
Graf 16 - PSoC I potenciál kladnej elektródy pri nabíjaní



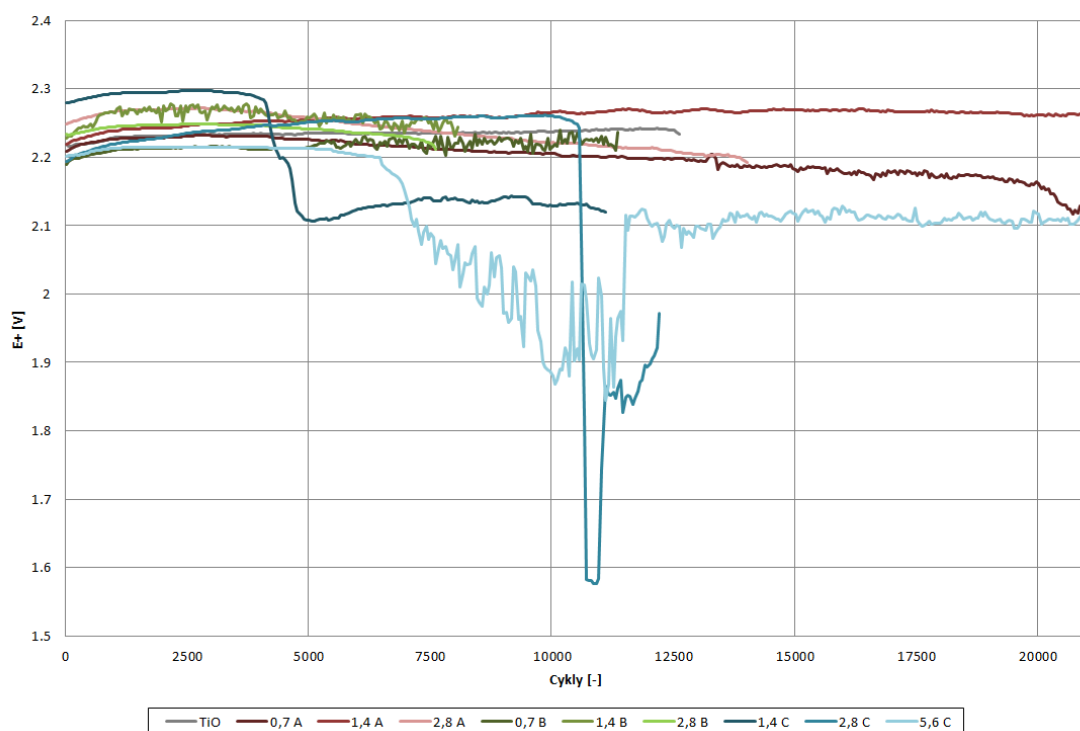
Graf 17 - PSoC I potenciál zápornej elektródy pri nabíjaní

V grafoch 18, 19 a 20 sú vynesené hodnoty namerané z vybíjacej časti PSoC priebehu. Ako limitujúci faktor pri vybíjaní bol zvolený pokles napätia článku pod 1,5 V, kedy je životnosť článku považovaná za ukončenú. Na vybíjacích krivkách je vidno vplyv prebiehajúcej elektrolyzy, ktorá má za následok prudký pád napätia u viacerých článkov.

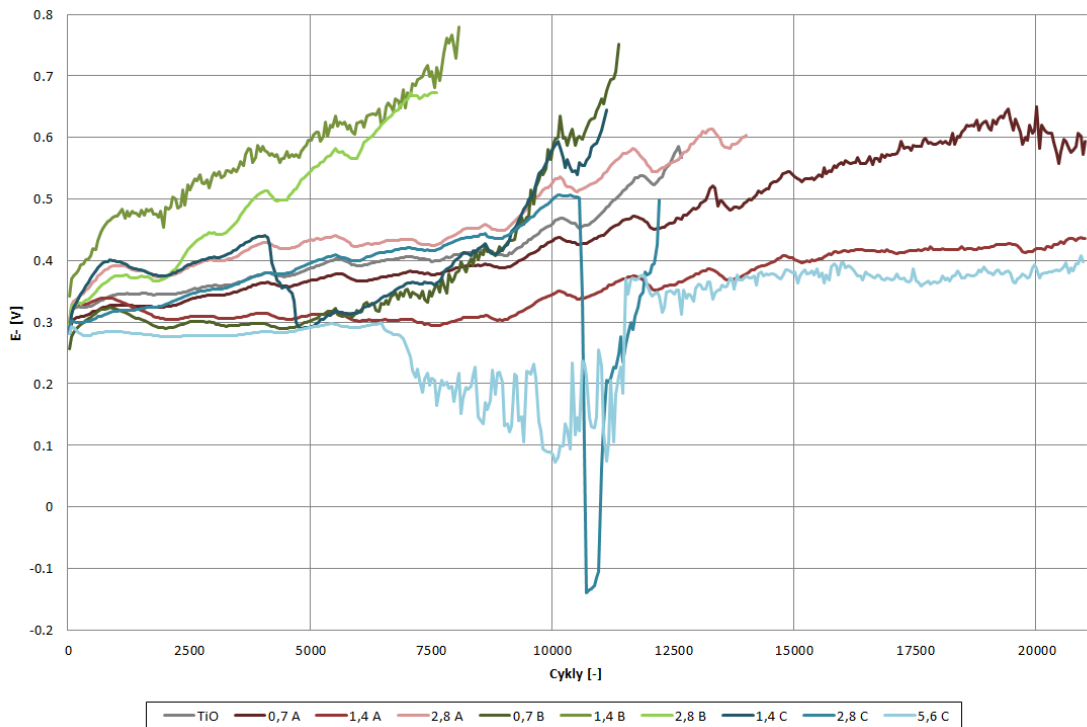




Graf 18 - PSoC I napätie pri vybíjaní



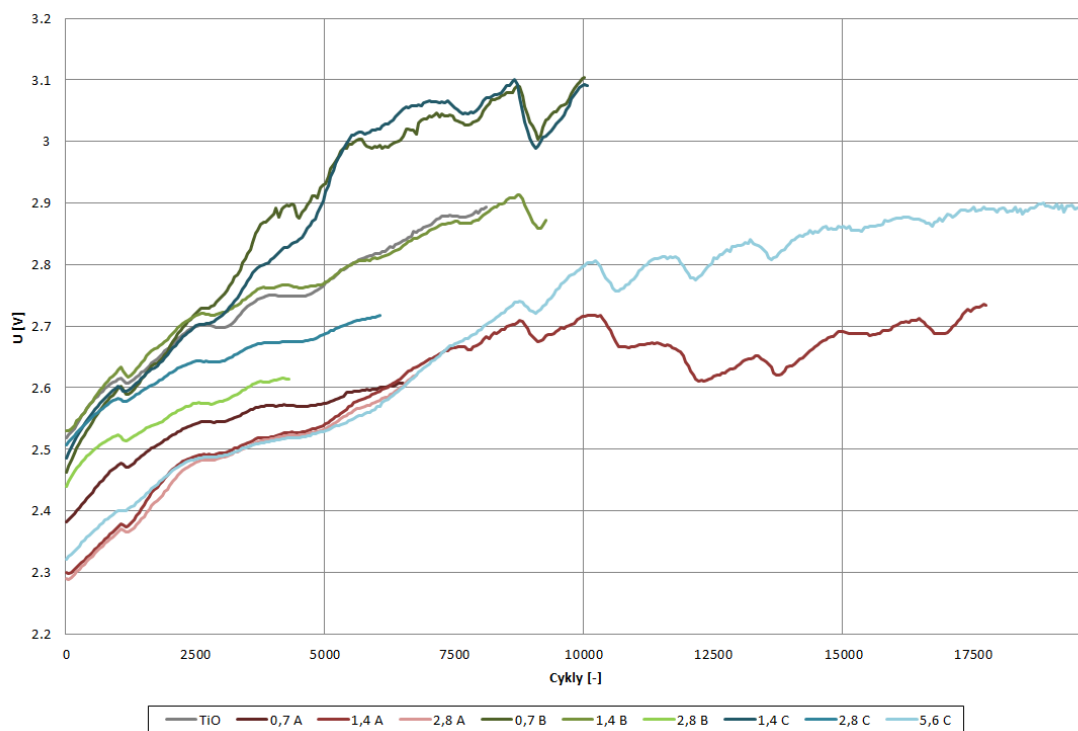
Graf 19 - PSoC I potenciál kladnej elektródy pri vybíjaní



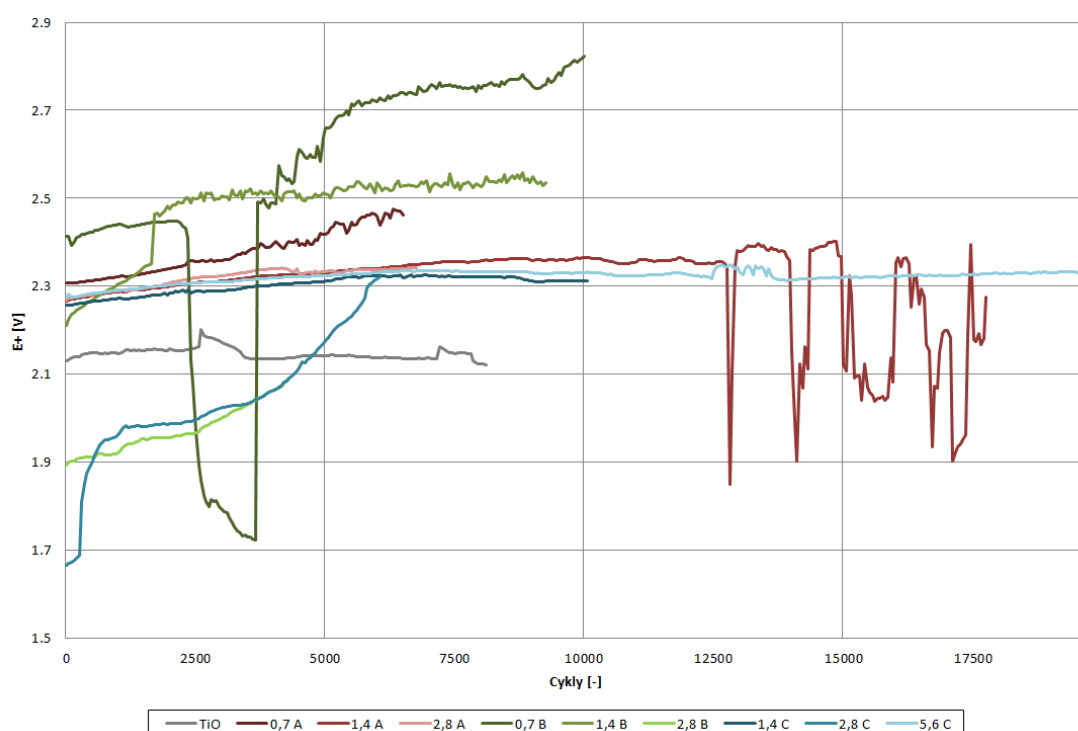
Graf 20 - PSOC I potenciál zápornej elektródy pri vybíjaní

### 3.4.2 PSOC II priebeh

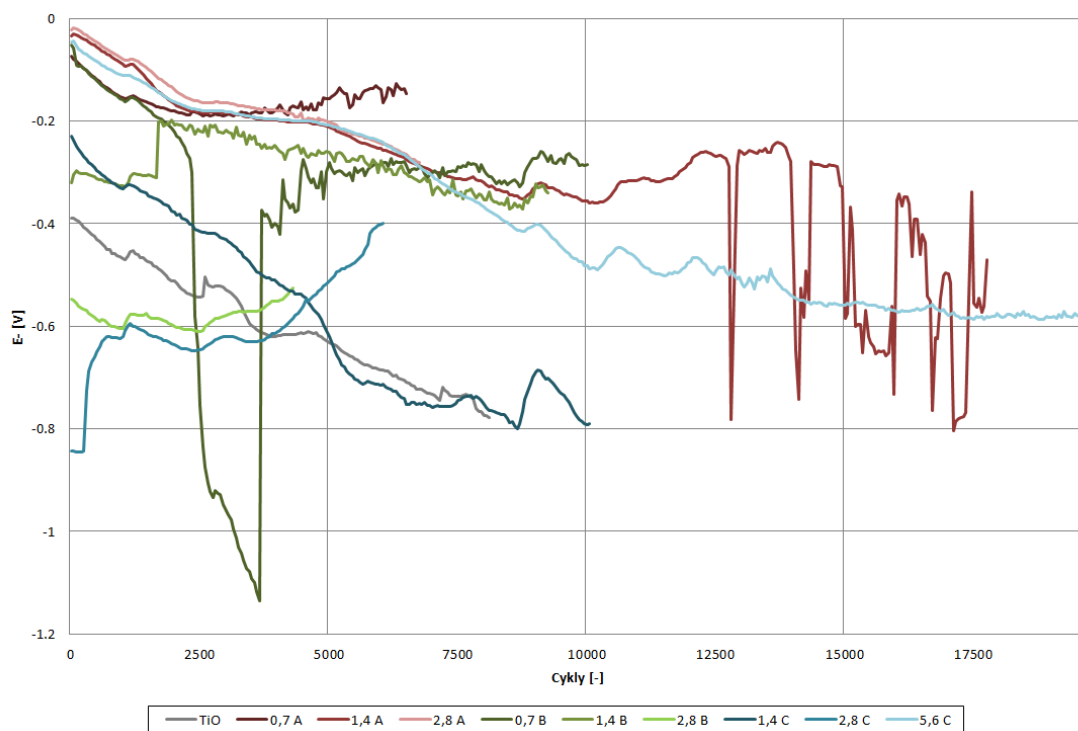
Medzi PSOC I a II priebehmi prebehlo kondicionacie cyklovanie DoD, ktoré malo regeneratívnu úlohu. Parametre PSOC priebehu boli rovnaké ako u predchádzajúceho cyklovania. Napriek tomu, že po DoD boli hodnoty schopnosti príjmu náboja relatívne dobré (tabuľka 6), životnosť článkov sa rapídne zhoršila. Zatiaľ čo u PSOC I vydržala väčšina článkov najmenej do polovice cyklovania, u PSOC II 8 článkov z 10 skončilo svoju životnosť už v prvej polovici merania. Článok číslo 10 mal ako jediný stabilný priebeh po celú dobu cyklovania.



Graf 21 - PSoC II napätie pri nabíjaní



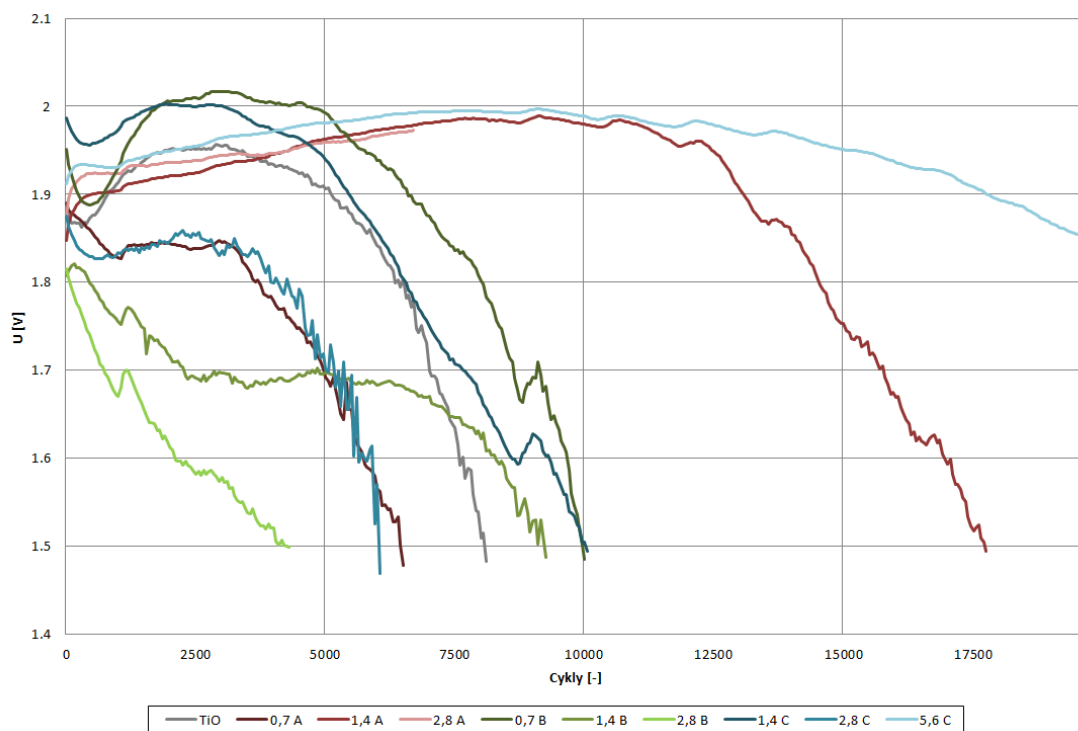
Graf 22 - PSoC II potenciál kladnej elektródy pri nabíjaní



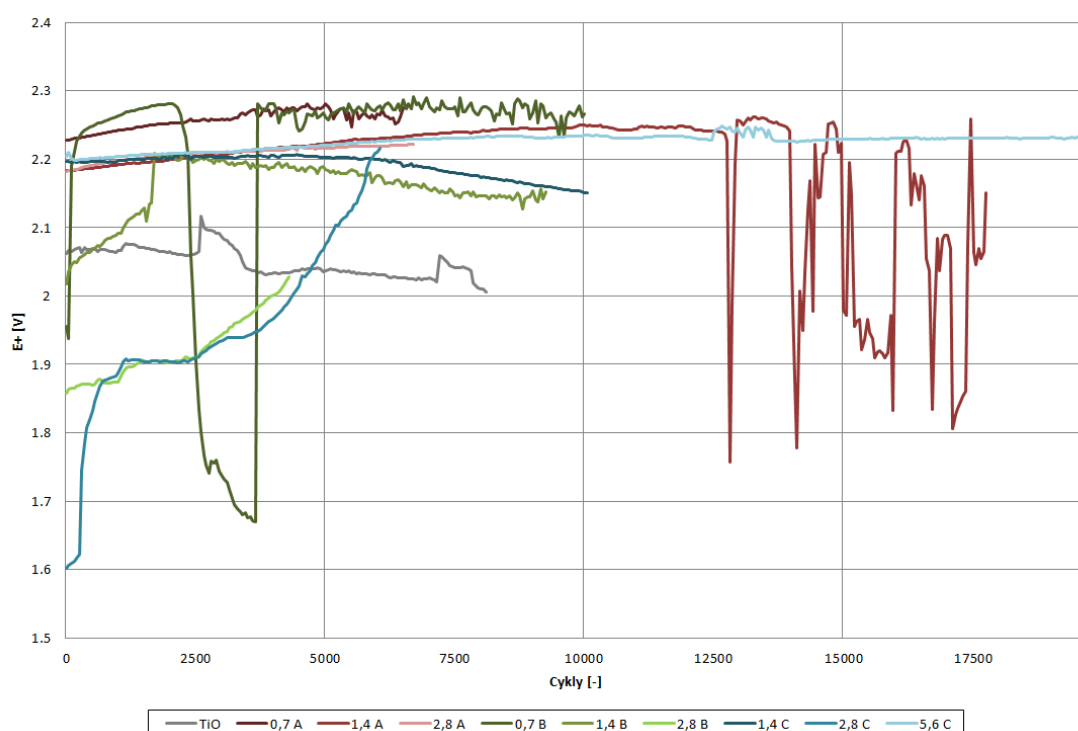
Graf 23 - PSoC II potenciál zápornej elektródy pri nabíjaní

Na grafoch potenciálov je vidno degradačný vplyv kyseliny sírovej na referenčnú kadmiovú elektródu. Zákmity v hodnotách sú pravdepodobne spôsobené stratou kontaktu kladnej a zápornej elektródy s touto referenciou.

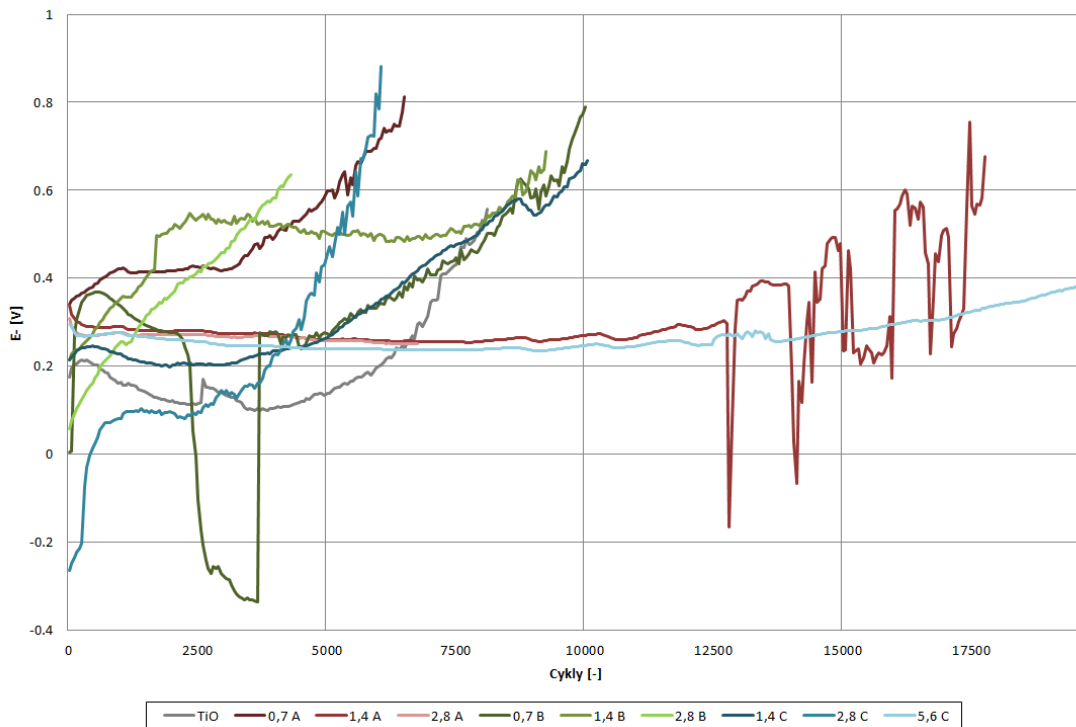
Na grafoch 24, 25 a 26 sú vynesené dáta z vybijacej časti merania. Je vidno, že v podstate všetky krivky majú rovnaký priebeh, začínajúci jemným nárastom napätia a následným prudkým poklesom pod limitnú hranicu 1,5 V. Vinníkom je pravdepodobne kyslíkový cyklus.



Graf 24 - PSoC II napätie pri vybíjaní



Graf 25 - PSoC II potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní

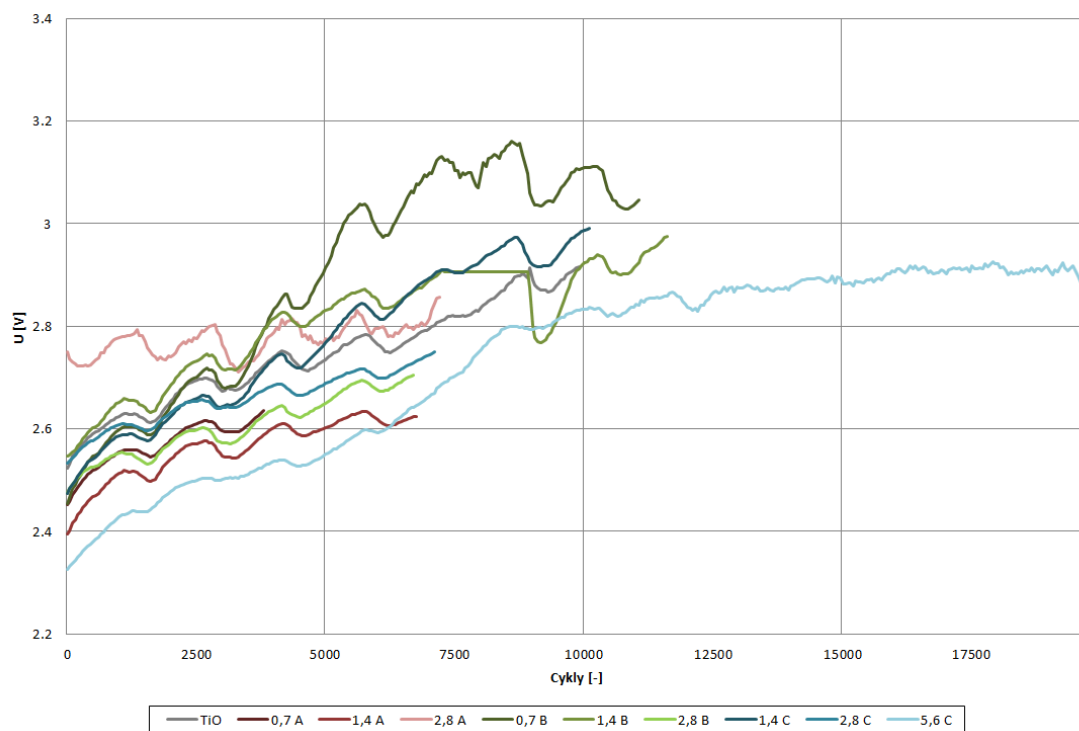


Graf 26 - PSoC II potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní

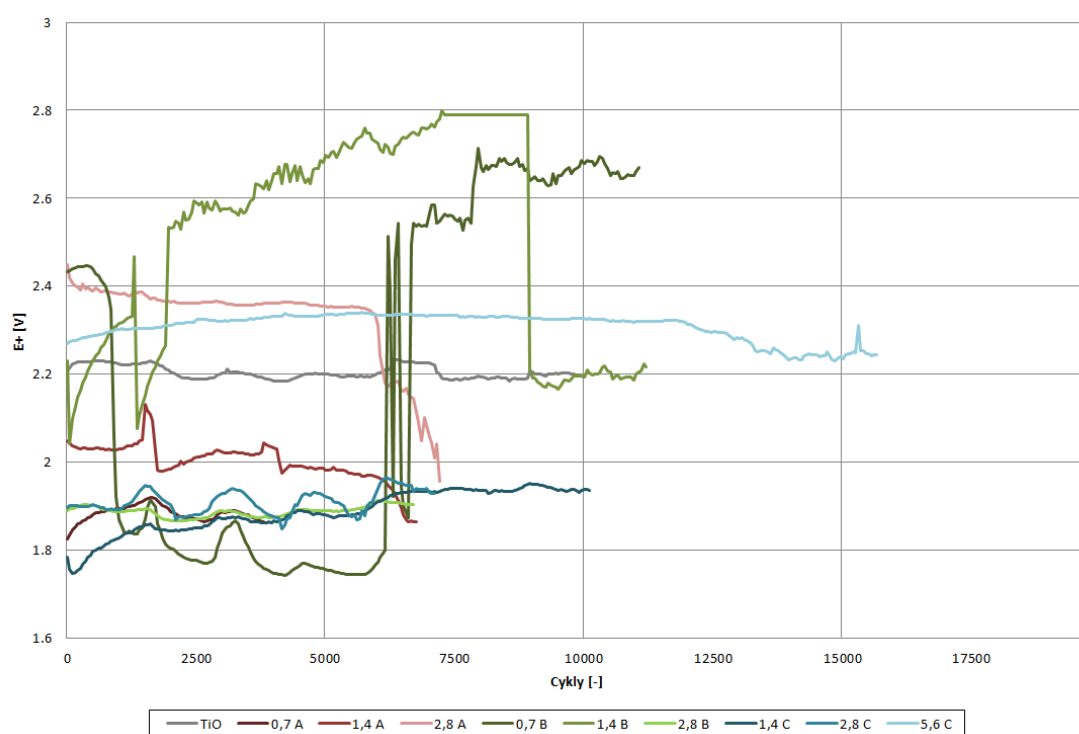
### 3.4.3 PSoC III priebeh

Posledné PSoC cyklovanie prebehlo znova s rovnakými parametrami ako predchádzajúce. Údaje z nabíjacej a vybíjacej časti sú vynesené v grafoch 27, 28, 29, resp. 30, 31, 32. U potenciálov elektród je už viditeľné značné degradovanie referenčnej elektródy, prejavujúcej sa zákmitmi, alebo miestami s konštantným, poprípade nulovým, potenciálom.

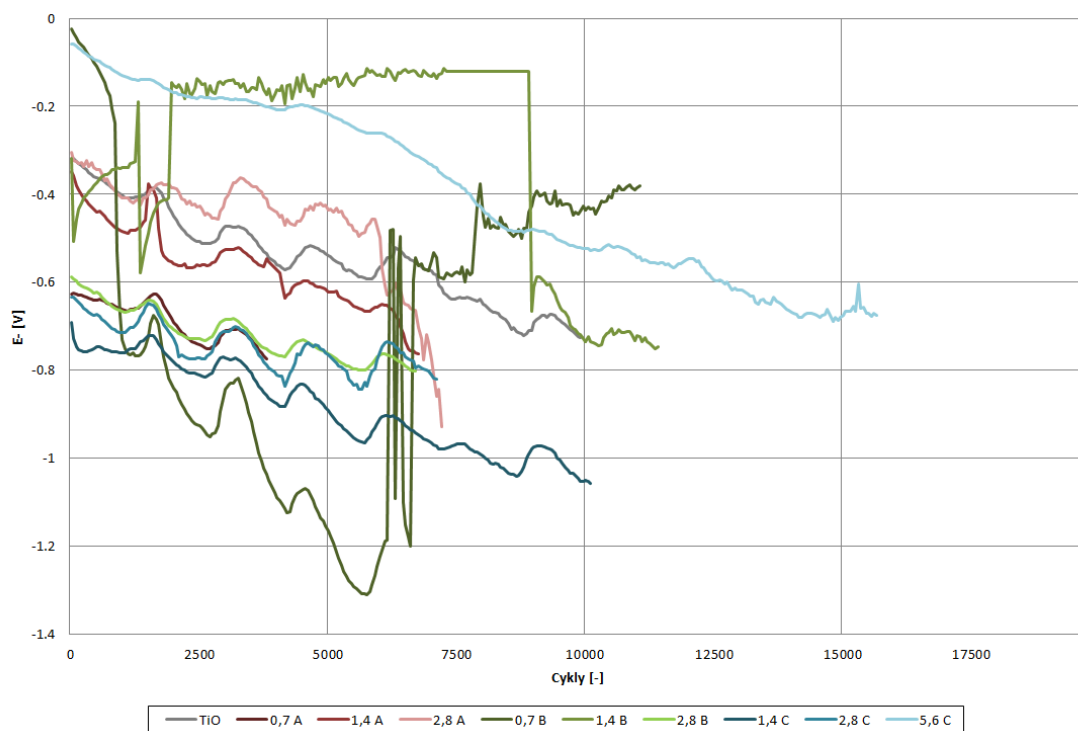
Pri nabíjaní je vidieť pozitívne vplyvy DoD cyklovania, ktoré predchádzalo tomuto PSoC. Napriek tomu jediný článok, ktorý prešiel kompletným cyklovaním je č. 10, ako v predchádzajúcom PSoC. U ostatných článkov je vidieť zvýšenie doby života. U článku číslo 4 bol experiment predčasne ukončený z dôvodu zlyhania meracej ústredne.



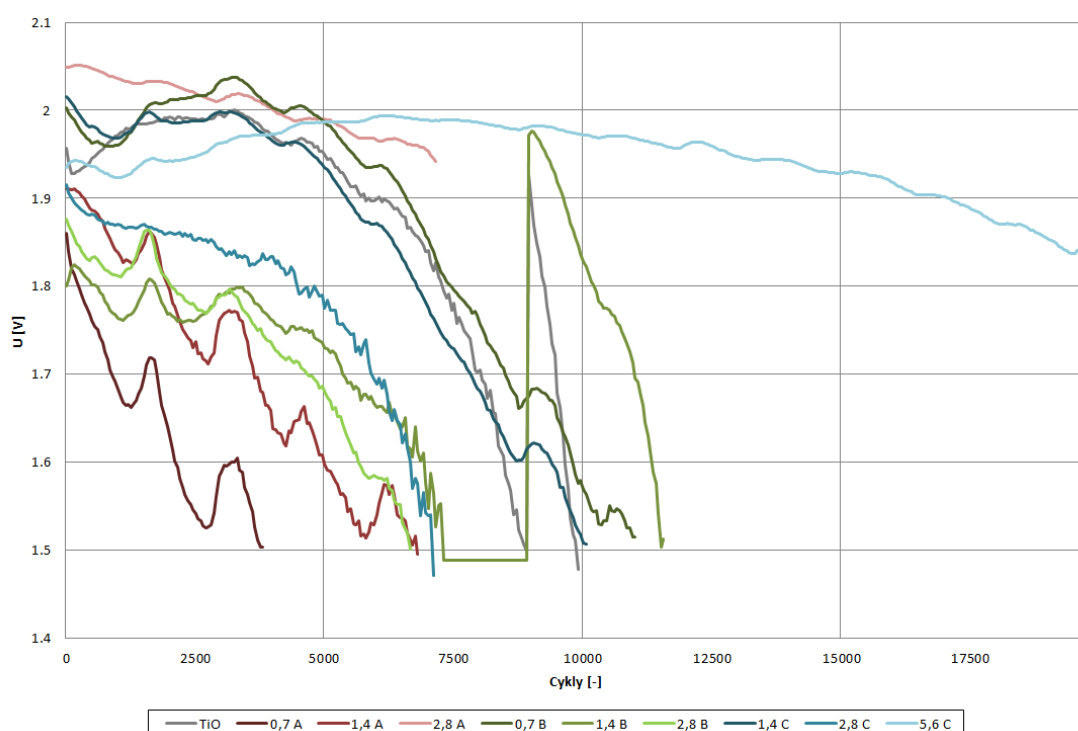
Graf 27 - PSoC III napätie pri nabíjaní



Graf 28 - PSoC III potenciál na kladnej elektróde pri nabíjaní



Graf 29 - PSoC III potenciál na zápornej elektróde pri nabíjaní

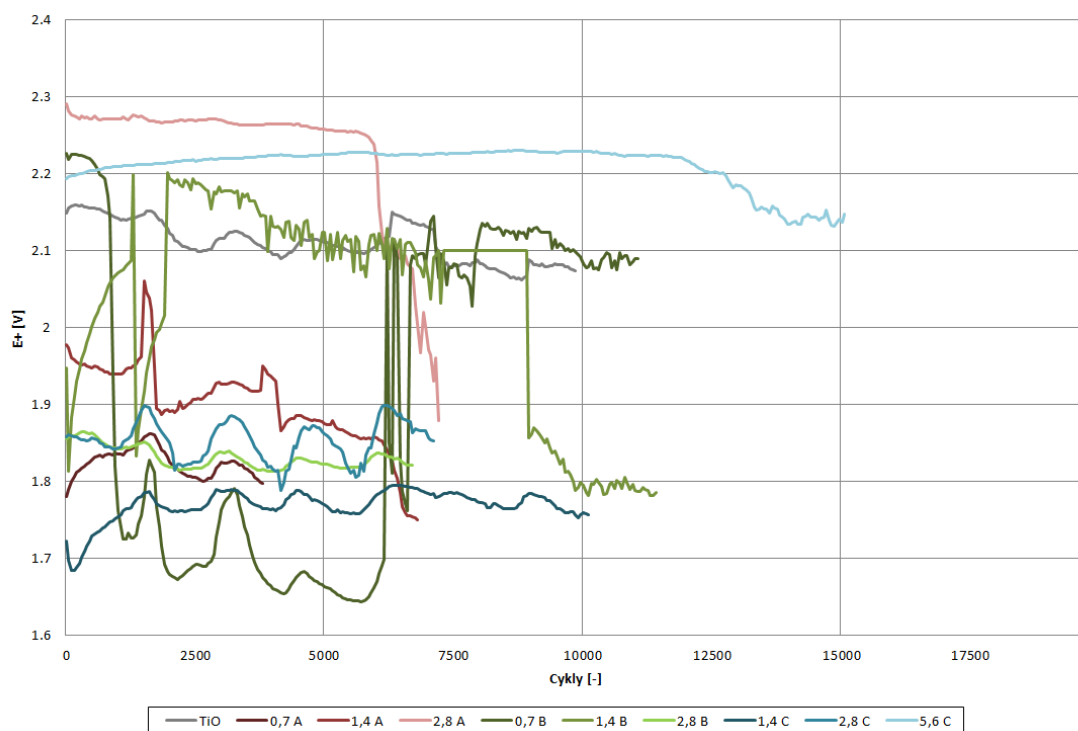


Graf 30 - PSoC III napätie pri vybíjaní

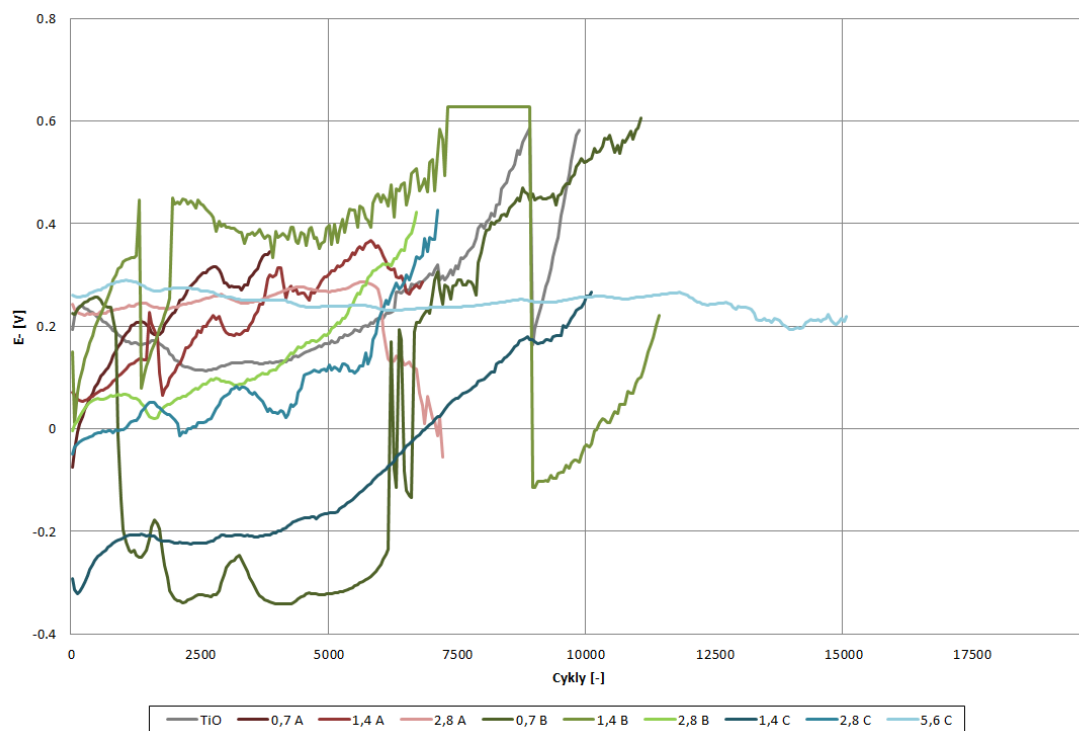
Na vybíjacích krivkách je zvláštny náhly skok a pád u 5 článkov. Všetky boli



merané jednou ústredňou, takže je pravdepodobné, že prišlo k chybe prístroja. Podľa strmosti klesania v poslednej časti je zrejmé, že životnosť znova ovplyvnil kyslíkový cyklus, čo je celkom zrejmé aj z grafov potenciálov kladnej a zápornej elektródy, kedy ku koncu dochádza k náhlemu poklesu. Meranie u článku číslo 4 bolo takisto meranie ukončené z dôvodu chyby meracej ústredne.



Graf 31 - PSOC III potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní



Graf 32 - PSoC III potenciál na zápornej elektróde pri vybíjaní

# ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberala problematikou olovených článkov druhej generácie, inak nazývaných aj akumulátory. Hlavným cieľom bolo zistiť vplyv aditív v aktívnej hmote zápornej elektródy týchto článkov na ich parametre v režime prevádzky pre hybridné elektrické vozidlá. Ako aditívum v experimentoch sa použilo 0,78 hmotnostných percent oxidu titaničitého v spojení so slenými vláknami typu A, B alebo C v rôznych pomeroch. Hlavnou prekážkou obmedzujúcou správnu funkciu týchto článkov býva predčasná strata kapacít akumulátorov. Pre obmedzenie tohto efektu sa práve do aktívnej hmoty zápornej elektródy pridávajú aditíva v spojení s prítlakom 4 N aplikované na článok.

V praktickej časti diplomovej práce boli vyrobené záporné elektródy používané pri týchto experimentoch. Jedná sa o elektródy s nerovnomerným rebrovaním, na ktoré sa napastováva aktívna hmota v podobe pasty s prímiesami uvedenými vyššie. Články boli spojené s priemyselne vyrábanými kladnými elektródami, oddelené separátormi a vložené do prípravku aplikujúceho definovaný prítlak.

Ako prvé prebehlo formovanie článkov. Už v tejto fáze boli viditeľné odchýlky medzi jednotlivými článkami, či už v rýchlosti prechodu na druhý nabíjací stupeň, ale aj v maximálnom dosiahnutom napätí pri formovacích cykloch. Najvyššie maximálne napätie 2,732 V dosiahol článok bez prímеси skleného vlákna a s minimálnou odchýlkou za ním bol článok s obsahom 1,4 hmotnostného percenta vlákna typu A s hodnotou 2,730 V. Najrýchlejší prechod na druhý nabíjací stupeň dosiahol článok s obsahom 1,4 hmot. perc. vlákna typu C s časom 17,433 hodín, čo je o viac ako 10 hodín skôr než článok 1, čiže bez prímеси. Prímесь skleného vlákna mala v každom prípade pozitívny vplyv na rýchlosť formácie.

Následna boli prevedené kondiciovacie cykly DoD, ktorých funkcia bola spočiatku doformovacia a neskôr regeneratívna, aby sa článkom obnovili aspoň sčasti vlastnosti po PsoC priebehoch, ktoré majú degradačný charakter. Po prvých DoD cyklovaniach mal najlepšiu schopnosť príjmu náboja článok číslo 10, ktorý mal aj najnižší konečný nabíjací prúd, ktorý je prejavom parazitných reakcií v článku. Najhoršie prijímal náboj článok číslo 6. Článok 10, čiže s prímiesou 5,6 hmotnostného percenta skleného vlákna typu C, prijímal najväčší pomer obdržaného náboja aj

v ostatných DoD cykloch.

Simulácia režimu prevádzky hybridných elektrických vozidiel prebehla v podobe PsoC priebehov. Aj v tejto fáze sa výsledky článkov rapídne lišili. V PsoC I dosiahli najlepšiu životnosť články číslo 2, 3 a 10, zatiaľ čo najkratšiu preukazovali články číslo 7 a 8. V PsoC II došlo k rapídnemu zhoršeniu životnosti u všetkých článkov, okrem 3 a 10. Avšak jediný článok, ktorý dokončil PSoC priebeh bol článok 10. Rovnaká situácia bola dosiahnutá aj v poslednom PsoC priebehu. Článok 10 bol teda určite najstabilnejší s najvyššou životnosťou.

Popri cyklovaniach DoD a PSoC sa merala aj kapacita článkov. Na nej je jasne vidieť negatívne vplyvy priebehov PsoC prejavujúcich sa postupným znižovaním kapacity článkov. Najvyššie priemerné kapacity na gram aktívnej hmoty dosahovali články 3 a 8. Článok 10, ktorý dosahoval najlepšie výsledky u DoD aj PSoC bol kapacitne najslabší.

Merania celkovo ovplyvňovali nežiadúce javy. Najväčším degradačným vplyvom bol kyslíkový cyklus, ktorý sa prejavoval u PSoC predčasnou stratou kapacity a ukončením merania pred dokončením cyklovania. U DoD boli jasne vidieť vplyvy medziseparátorových zvodov v spojení s kyslíkovým cyklom u vysokých konečných nabíjacích prúdov. Úplné odstránenie alebo minimalizácia týchto dejov by znamenala značné zlepšenie vlastností všetkých článkov. S meraním boli spojené aj chyby meracej ústredne.

Ako článok, ktorý mal najlepšie vlastnosti počas experimentov sa dá označiť článok s obsahom 5,6 hmotnostných percent skleného vlákna typu C, čiže článok 10. U DoD sa vyznačoval najlepšiou schopnosťou príjmu náboja a u PSoC priebehov dosahoval životnosť trvajúcu celé cyklovanie. Jediná slabá stránka tohto článku bola nízka kapacita. Keďže to bol jediný článok s obsahom 5,6 hmotnostných percent skleného vlákna, nie je možné určiť, či je to ten správny pomer, alebo či dosiahol dobré vlastnosti práve kvôli vláknu typu C.

# LITERATÚRA

- [1] VANĚK, J.; KŘIVÁK, P.; NOVÁK, V., *Alternativní zdroje energie*. Brno : VUT, 2006. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [2] LINDEN, David. a Thomas B. REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.
- [3] GERJÁK, R. *Efekt přtlaku vyvozovaného na elektrodový systém olověného akumulátoru s experimentálními elektrodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 49 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..
- [4] BILKO, R. *Příčiny předčasné ztráty kapacity olověných akumulátorů pracujících v PsoC režimu hybridních elektrických vozidel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 91 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Bača. Ph.D.
- [5] ALBERS, Joern, Eberhard MEISSNER a Sepehr SHIRAZI. Lead-acid batteries in micro-hybrid vehicles. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2011, **196**(8), 3993-4002 [cit. 2016-12-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.094. ISSN 0378-7753.
- [6] RUETSCHI, Paul. Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries. *Journal of Power Sources* [online]. Elsevier B.V, 2004, **127**(1), 33-44 [cit. 2016-12-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.052. ISSN 0378-7753.
- [7] *Plante\_lead\_acid\_cell.jpg* [online]. [cit. 2016-12-15]. Dostupné z: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Plante\\_lead\\_acid\\_cell.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Plante_lead_acid_cell.jpg)
- [8] *Hdbk1084\_25\_1.jpg* [online]. [cit. 2016-12-15]. Dostupné z: [http://nuclearpowertraining.tpub.com/hdbk1084/img/hdbk1084\\_25\\_1.jpg](http://nuclearpowertraining.tpub.com/hdbk1084/img/hdbk1084_25_1.jpg)
- [9] Image [online]. [cit. 2016-12-15]. Dostupné z: <https://data.epo.org/publication-server/image?imageName=imgaf001&docId=5481553>
- [10] BAČA, P., *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*. Brno, 2007. 89 s. Habilitační práce. VUT v Brně.

## ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Ni	Nikel
Cd	Kadmium
Fe	Železo
Li	Lítium
Pb	Olovo
Mn	Mangán
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kyselina sírová
PbSO <sub>4</sub>	Síran olovnatý
PVC	Polyvinylchlorid
VRLA	Valve regulated lead acid – ventilom regulovaný olovený akumulátor
AGM	Absorbent glass mat – separátor zo sklených vlákien
PSoC	Partial state of charge – stav čiastočného nabitia
HEV	Hybrid electrical vehicle – hybridné elektrické vozidlo
AM	Aktívna hmota

## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 – Plantého elektrický článok [6] .....	7
Obrázok 2 – Veľkopovrchová elektróda s rebrovaním [7] .....	11
Obrázok 3 – Mriežková elektróda [8] .....	12
Obrázok 4 - Olovená rebrá zafixované vo forme .....	15
Obrázok 5 - Elektróda s jednou časťou zaliatou v epoxide .....	15
Obrázok 6 - Elektróda pripravená na ďalšie kroky .....	16
Obrázok 7 - Prípravok na aplikáciu definovaného prítlaku [10] .....	17

# ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1 – Porovnanie vlastností sekundárnych zdrojov elektrickej energie .....	8
Tabuľka 2 - Popis elektród .....	19
Tabuľka 3 - Čas prechodu na 2. nabíjací stupeň a $U_{\max}$ .....	21
Tabuľka 4 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 7 u DoD I .....	24
Tabuľka 5 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 7 u DoD po odobrátí vzoriek.....	27
Tabuľka 6 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 9 u DoD po PsoC I .....	30
Tabuľka 7 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 6 u DoD po PsoC II .....	32
Tabuľka 8 - Hodnoty Q a konečného nabíjacieho prúdu v cykle 2 a 8 u DoD po PsoC III .....	33
Tabuľka 9 - Priemerná a maximálne dosiahnutá kapacita článkov .....	34
Tabuľka 10 - Priemerná a maximálna dosiahnutá kapacita na gram aktívnej hmoty .....	35



# ZOZNAM GRAFOV

Graf 1 - Časová závislosť napätia pri formovaní elektród.....	20
Graf 2 - Priebeh napätí a prúdov u DoD I.....	22
Graf 3 – Potenciál kladnej elektródy u DoD I .....	23
Graf 4 - Potenciál zápornej elektródy u DoD I.....	23
Graf 5 – Priebeh napätí a prúdov u DoD po odobratí vzoriek .....	25
Graf 6 – Potenciál kladnej elektródy u DoD po odobratí vzoriek .....	26
Graf 7 - Potenciál zápornej elektródy u DoD po odobratí vzoriek.....	26
Graf 8- Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC I .....	28
Graf 9 – Potenciál kladnej elektródy u DoD po PSoC I .....	29
Graf 10 - Potenciál zápornej elektródy u DoD po PSoC I.....	29
Graf 11 - Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC II .....	31
Graf 12 - Priebehy napätí a prúdov u DoD po PSoC III.....	32
Graf 13 - Zmeny kapacity v čase počas experimentov .....	34
Graf 14 - Zmeny kapacít na gram AM počas experimentov .....	35
Graf 15 - PSoC I napätie pri nabíjaní .....	37
Graf 16 - PSoC I potenciál kladnej elektródy pri nabíjaní .....	37
Graf 17 - PSoC I potenciál zápornej elektródy pri nabíjaní .....	38
Graf 18 - PSoC I napätie pri vybíjaní .....	39
Graf 19 - PSoC I potenciál kladnej elektródy pri vybíjaní .....	39
Graf 20 - PSoC I potenciál zápornej elektródy pri vybíjaní .....	40
Graf 21 - PSoC II napätie pri nabíjaní .....	41
Graf 22 - PSoC II potenciál kladnej elektródy pri nabíjaní .....	41
Graf 23 - PSoC II potenciál zápornej elektródy pri nabíjaní .....	42
Graf 24 - PSoC II napätie pri vybíjaní .....	43

Graf 25 - PSoC II potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní .....	43
Graf 26 - PSoC II potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní .....	44
Graf 27 - PSoC III napätie pri nabíjaní .....	45
Graf 28 - PSoC III potenciál na kladnej elektróde pri nabíjaní .....	45
Graf 29 - PSoC III potenciál na zápornej elektróde pri nabíjaní .....	46
Graf 30 - PSoC III napätie pri vybíjaní .....	46
Graf 31 - PSoC III potenciál na kladnej elektróde pri vybíjaní .....	47
Graf 32 - PSoC III potenciál na zápornej elektróde pri vybíjaní .....	48